

全国高技术重点图书·超导技术领域

超导物理学

章立源　张金龙　崔广霁　著

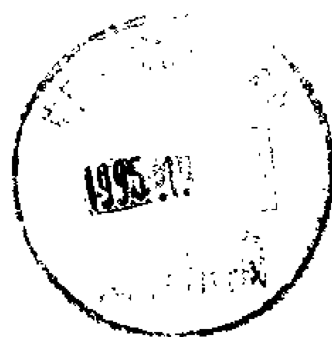


電子工業出版社

全国高技术重点图书·超导技术领域

超导物理学

章立源　张金龙　崔广霁　著



電子工業出版社

（京）新登字 055 号

图书在版编目(CIP)数据

内 容 简 介

本书全面、系统地论述了超导物理的理论基础，发展前沿及其应用。全书共十三章，内容包括超导电基本现象、超导相变热力学及二流体模型、超导体电动力学、中间态、超导电性的微观理论、京茨堡—朗道理论、高温超导体、理想第二类超导体、非理想第二类超导体与超导磁体、实用高温超导材料、单电子隧道效应、约瑟夫森效应、超导电子学应用。本书从理论与实践上反映了当前超导物理及相关科技的国际水平。

本书可供从事超导物理研究及应用的广大科研人员与大学师生阅读。

全国高技术重点图书·超导技术领域
超 导 物 理 学
章立源 张金龙 崔广霁 著
责任编辑：龚兰方
*
电子工业出版社出版
北京市海淀区万寿路 173 信箱(100036)
电子工业出版社发行 各地新华书店经销
中国科学院印刷厂印刷
*
开本：787×1092 毫米 1/16 印张：25.25 字数：640 千字
1995年 5 月第一版 1995年 5 月北京第一次印刷
印数：1,200 册 定价：40.00 元
ISBN 7-5053-2751-8/TN·802

《全国高技术重点图书》出版指导委员会名单

《全国高技术重点图书·超导技术领域》编审委员会

前　　言

人类探索低温物性研究是由20世纪初开始的，它是在上一世纪液化气体技术发展的基础上展开的。其中液化空气技术在本世纪形成了大型工业，为国民经济作出了很大的贡献；而由探索低温物性所发现的超导电性则至今（1992年）已有81年历史了。假如说，人类在远古时代，新材料器具（石器、铜器、铁器等）的发展都经过了漫长的摸索的话，那么81年的超导研究史表明，即使在现代，对一种全新的重大新型材料来讲，从其发现、探索、技术上试验、材料优化乃至大规模开发应用也还需要相对来说较长的历史时期。超导研究发展的历史可以划分为三大阶段：

1. 从1911年到1957年，这是人类对超导的基本探索和认识阶段；1911年，卡末林·昂尼斯首次发现超导电现象，46年之后，1957年巴丁、库珀、施瑞弗建立了超导电性微观理论，阐明了超导电性本质。

2. 大体从1958年到1985年属于人类对超导技术应用的准备阶段，这在本世纪60年代达到高峰。主要有四大方面发展。一是实用超导材料的发展，二是超导电子器件的发展，三是大量技术应用的实验室初探，四是千方百计寻找超导转变温度高的新超导材料。

3. 从1986年发现高温铜氧化物超导体后，揭开了人类对超导技术开发的序幕。已故超导材料权威 Matthias 曾讲过："如能在常温下，例如300K左右实现超导电性，则现代文明的一切技术都将发生变化。"事实上，超导技术的影响确实波及甚广，包括：电能输送、电力工程、磁流体发电、受控热核反应、超导线圈储能技术、超导电子计算机、超导电子学器件、超导磁体技术、超导磁悬浮列车、地球物理探矿技术、地震研究技术、军事应用、生物磁学、医学临床应用、针灸及人体经络机理研究技术、强磁场下物性学、有机超导以及人体特异功能及气功之研究等。而且，这些必然是国际性的进展。

本书一方面力求使读者对超导电性的物理基础、概念及图象能获得较清楚的理解，同时对高温超导这一国际上颇为瞩目的科学前沿领域作了初步的系统阐述，使读者学习本书后能进入专门的有关文献；另一方面，为适应当前与超导有关的科技发展，在阐明超导电性基本原理的基础上，有机而连贯地对超导应用原理及其发展潜力予以扼要阐述。因此，本书适用于广大科技工作者使用，反映了当前超导物理及相应科技的国际发展水平。

本书第一章到第七章由章立源执笔，张金龙对第六章作了修改；第八章到第十章由张金龙执笔；第十一章到第十三章由崔广霁执笔。另外，王守证为第四章提供了初稿。全书由章立源作了审改。

编者学识有限，难免有误，尚望广大读者予以批评指正。

目　　录

第一章　超导电基本现象

第一节　零电阻现象

在19世纪末液化气体的实验技术获得了显著进展，曾一度被视为“永久气体”的空气1895年被液化了，1898年杜瓦（Dewar）第一次把氢气变成液体氢，液化点为－253℃。在利用液体空气和液氢的基础上，当时在实验中已能实现－259℃的低温。1908年，荷兰莱登实验室在昂尼斯（Kamerlingh Onnes）的指导下，经过长期努力后实现了氦气的液化。当时，他们测定在一个大气压下氦的液化点是4.25K，使莱登实验室获得了当时所能达到的最低温度。

很久以来人们已经知道，金属的电阻率随温度的降低而减小，所以昂尼斯决定研究一下在他们所达到的新低温区内金属电阻变化的规律。昂尼斯根据杜瓦的经验预期，随着温度的降低，电阻率会平缓地趋于零。然而，对金属铂所作的实验却发现，铂的电阻趋于不为零的剩余电阻值，此值与铂中所含的杂质量有关。由于利用真空蒸馏易于得到纯汞，他们便进一步选择汞作实验[1]，结果发现，在4.2K附近汞的电阻确实为零。然而出乎意料的是，当温度下降时，汞的电阻先是平缓地减小，而在4.2K附近电阻突然降为零。图1-1的横坐标是温度，纵坐标是该温度下汞的电阻与0℃时汞的电阻之比。由图可见，在4.2K附近，汞的电阻比由大约为$\frac{1}{500}$下降到小于百万分之一。图中标出了**电阻的突变**。昂尼斯指出：在4.2K以下汞进入了一个新的物态，在这新物态中汞的电阻实际上为零。他把这种显示出超导电性质的物质状态定名为**超导态**。此后，他们又发现其它许多金属也有超导电现象，例如，锡约在3.8K开始变为超导态。

我们用**超导体**一词表示当冷却到一定温度以下时能表现出超导电性的材料。当超导体显

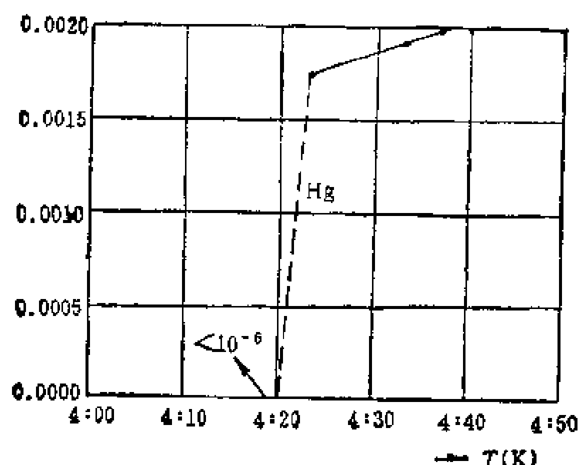


图1-1　在超导转变温度附近汞电阻随温度的变化

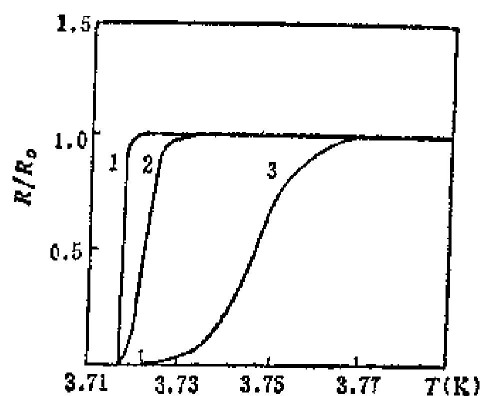


图1-2　超导转变温度的宽度随样品性质不同而不同

示出超导电性时，就说它处于超导态，否则说它处于正常态。现在我们知道，有些在正常态时具有很大电阻率的不纯的金属是超导体，而铂、铜、金、银等在直到目前所能达到的最低温度下尚未表现出是超导体。

我们称超导体开始失去电阻时的温度为**超导转变温度或临界温度**，以 T_C 表示。测量超导转变温度主要有电测法和磁测法两种。磁测法是利用超导体的磁性质来测 T_C(见第四节)，电测法是利用零电阻效应。将恒定电流通入被测样品，把灵敏伏特计连到样品两端，通过测量电压来测量电阻，根据样品电阻下降为零，可测定 T_C。实际上，由正常态向超导态的过渡是在一个温度间隔内完成的，我们称这个温度间隔为**转变宽度**。转变宽度随材料性质不同而不同。图 1-2 表示锡的转变，曲线 1、2、3 分别表示纯锡单晶、纯锡多晶及不纯的锡多晶从正常态过渡到超导态时电阻随温度变化的情况。可以看出，经过充分退火的单晶样品，其转变宽度很小，但在多晶体或含有机械应变和杂质的样品中，转变宽度增大。通常把样品电阻下降到正常态电阻值的一半时所处的温度定为 T_C。

自然会产生这样一个问题：在超导态下电阻真是完全消失了吗？为研究这个问题，昂尼斯作了更灵敏的实验——超导环中的持续电流实验。大家知道，若将一金属环放在变化着的磁场中，则环内就会产生感应电动势。如果以 L 表示环的自感，R 表示其电阻，则有：

$$L\frac{di}{dt}+iR=0$$

积分后得

$$i=i_0e^{-Rt/L}=i_0e^{-t/\tau}$$

其中 $\tau=L/R$ 表示电流衰减时间。对于正常金属来说，τ 很小，环内电流很快衰减为零。然而对于超导环，情况完全不同。昂尼斯先把超导环置于磁场中，然后使它冷却转变为超导态，再将磁场撤掉，这时在超导态的环中感生一电流。实验发现，此电流衰减极小，由此得知，对于超导态的铅而言，如果它有电阻的话，其电阻率将小于 $10^{-16}\ \Omega\cdot cm$[2]。其后柯林斯 (Collins) 曾使一超导环中的电流持续了约两年半之久，而未发现电流有明显变化。奎恩 (Quinn) 等人作了类似的实验[3]，他指出超导态铅的电阻率小于 $3.6\times10^{-23}\Omega\cdot cm$。作为比较，纯铜在低温下的电阻率约为 $10^{-9}\Omega\cdot cm$。由此看来，认为超导态金属具有零电阻是合适的。应该指出，只是在直流电情况下才有零电阻现象。如果电流随时间而变化，那就会有功率耗散，但在低频下功率损耗很小。当频率高于 10^{11}Hz 时，其电阻将达到正常金属的电阻值。

超导电性的原因何在？大家知道，在理想的完全规则排列(完整晶体)的原子周期场中，电子处于确定的动量态，电子通过完整晶体时在原方向上的动量不会有任何损失，就是说，在完整晶体中流动的电流不受到电阻。不过，对晶体周期性的任何破坏都会引起电阻。例如，由于原子在不断地作热振动，它经常偏离平衡位置，从而对周期场产生了微扰，这就导致电子散射而出现电阻。晶体中无规分布的缺陷(如外来杂质原子、空位等)也都会造成电子散射而引起电阻。从这种机理来看，实际晶体总是要有电阻的，因为任何真实的样品都不可能没有一点杂质。这样看来，前面谈到的有些具有很大电阻率的不纯金属也能进入超导态就更令人费解。自 1911 年昂尼斯发现超导电性以来，超导电的起因问题一直为人们所关注，直到本世纪五十年代才由三位美国物理学家巴丁 (Bardeen)、库珀 (Cooper) 和施瑞弗 (Schrieffer) 解决了(即 BCS 理论)。他们把超导电性归因于一个全新的机制，即导电电子凝聚为电子对。本书将在第五章介绍这个理论。

第二节 临界磁场

1913 年昂尼斯曾企图用超导铅线绕制超导电磁体，但他发现，当超导铅线中的电流超过某一临界值时，超导线转变为正常态[4]。1914 年他又用实验表明[5]，超导态可以被外加磁场破坏。

我们考虑一圆柱形超导体，其长度比直径大得多，可近似地把它视为无限长。降低温度到超导转变温度 T_C 以下，再加一与圆柱体轴线平行的外磁场。实验表明，在低于样品 T_C 的任一确定温度下，当外加磁场强度 H 小于某一确定数值 H_C 时，超导体具有零电阻。当 H 大到 H_C 时，电阻突然出现，超导态被破坏而转变为正常态。我们称 H_C 为超导体的**临界磁场**，它是温度的函数，记为 $H_C(T)$。图 1-3 画出若干超导体的 $H_C(T)$ 曲线。

临界磁场是标志一超导体性质的重要物理量。研究表明，各种不同的超导体的 H_C-T 曲线都可近似地用下列公式表示

$$H_C(T) = H_C(0)[1 - (T/T_C)^2] \qquad (1\text{-}1)$$

其中 $H_C(0)$ 是 $T = 0\text{K}$ 时超导体的临界磁场(为简单起见，常把 $H_C(0)$ 写成 H_0)。这一公式和实验值的偏差最大不超过百分之五。若要与实验值符合得更好，则需用多项式表示 $H_C(T)$。从(1-1)式看出，若已知 H_0 及 T_C 两参量，就可求出在其它温度 ($T < T_C$) 下的临界磁场。表 1-1 列出了一些超导元素的 H_0。

引入约化物理量 $t = T/T_C$, $h = H_C/H_0$，于是(1-1)式可写为

$$h = 1 - t^2 \qquad (1\text{-}2)$$

从图 1-3 可以看出，在 $T = 0\text{K}$ 时 $\frac{dH_C}{dT} = 0$；在 $T = T_C$ 时，$H_C = 0$，而且 $\frac{dH_C}{dT}$ 是有限值；当 $0 < T < T_C$ 时，$\frac{dH_C}{dT} < 0$。往后可以看到，这些实验事实是重要的(见第二章)。

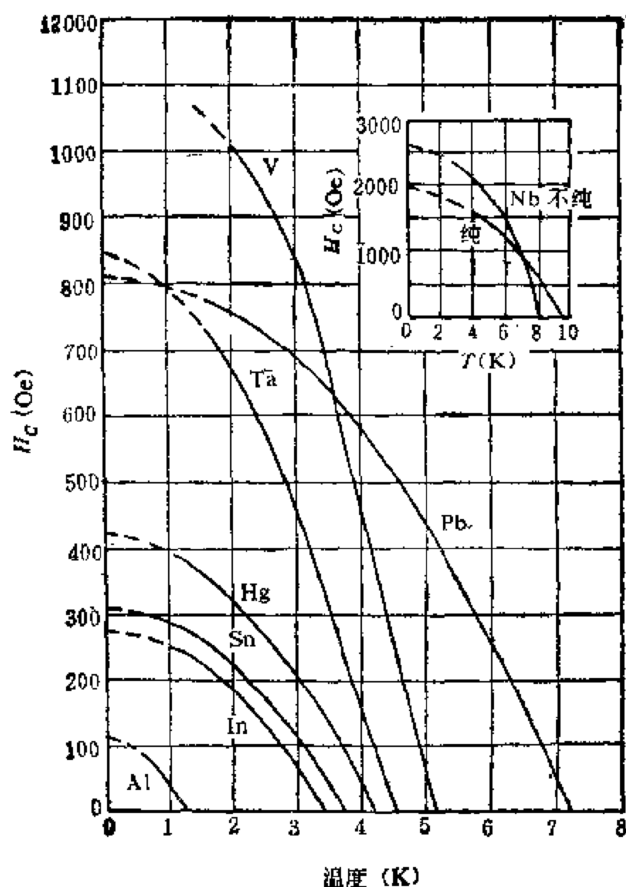


图 1-3 一些超导体的临界磁场随温度的变化曲线

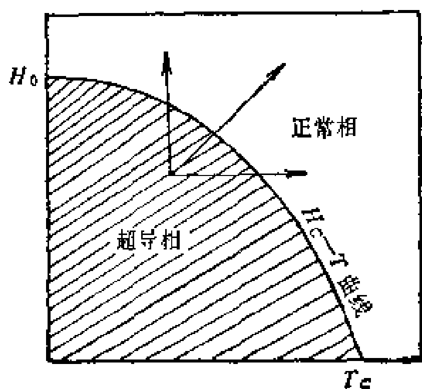


图 1-4 超导体相图

表 1-1

元　素	H_0	
	$\times 10^3 A \cdot m^{-1}$	Oe
铝　Al	83.50	104.93
钛　Ti	45,80	56,100
钒　V	875,1114	1100,1400
锌　Zn	44	55
镓　Ga	47.2	59.3
锆　Zr	37	47
钼　Mo	72,78	90,98
锝　Tc	1122	1410
钌　Ru	53	66
镉　Cd	23.6	29.6
铟　In	224.03	281.53
锡　Sn	243	305
镧　La(α)	643,635	808,798
La(β)	872	1096
钽　Ta	661	831
钨　W	0.92	1.15
铼　Re	150,168	188,211
锇　Os	52	65
铱　Ir	15	19
铊　Tl	144	181
汞　Hg(α)	327	411
Hg(β)	270	339
铅　Pb	639	803
钍　Th	126.6	159.1

从热力学意义上看来，H_C-T 曲线与物质三态中熔解或气化相变的 p-T 曲线相似。象图1-4那样的图可称为超导体的相图。在图中，阴影区内任一点 P 所代表的 T、H 下的物质处于超导态，在非阴影区内的各点则为正常态。如图中 P 点箭头所表示的，在一定温度下，增大磁场可以使超导体从超导态进入正常态；在一定磁场强度下，提高温度也可使之进入正常态。当然也可以同时改变温度和磁场强度，象图中斜箭头所示的那样。

第三节　临 界 电 流

上节谈到，昂尼斯在发现外加磁场能破坏超导电性以前就已先发现，当通过超导线的电流超过一定数值（I_C）后，超导态便被破坏，I_C 称为超导体的**临界电流**。昂尼斯开始时认为这是由于导线中的所谓“不良点”使电阻恢复。但是，当实验上发现了临界磁场之后，西耳斯比(Silsbee）提出，这种由电流引起的超导—正常转变是场致转变的特殊情况。换句话说，电流之所以能破坏超导电性，纯粹是因为它所产生的磁场(自场)而引起的。西耳斯比提出了下面的假设：

在无外加磁场的情况下，临界电流在样品表面所产生的磁场恰等于 H_C。

昂尼斯等许多人都从实验上证实了这一假设[6,7]，现在通称之为**西耳斯比定则**。

例如，在半径为 r 的超导线中通过电流 I 时，在超导线表面上产生的磁场强度 H 为

$$H = \frac{1}{4\pi} \frac{2I}{r}$$

如果 I 足够大，使得 H 超过 $H_C(T)$，那么超导态就被破坏。按西耳斯比定则可由下式得出临界电流：

$$I_C = 2\pi r H_C(T)$$

将(1-1)式代入，即得

$$I_C(T) = I_C(0)\left[1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^2\right] \tag{1-3}$$

其中 $I_C(0)$ 代表在 $T = 0\text{K}$ 时超导体的临界电流。

在本书第六章中我们将讨论另一类超导体(第二类超导体)，它们不遵守西耳斯比定则。

第四节 迈斯纳效应

直到 1933 年，人们从零电阻现象出发，一直把超导体和完全导体(或称无阻导体)完全等同起来，完全导体有其特殊的磁性质，而 1933 年迈斯纳和奥克森菲尔德[8]的磁测量实验表明，超导体的磁性质与完全导体不同。

我们先来讨论一下完全导体的磁性质。在完全导体中不能存在电场，即 $\boldsymbol{E} = 0$，于是有：

$$-\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} = \nabla \times \boldsymbol{E} = 0$$

这就是说，在完全导体中不可能有随时间变化的磁感应强度；即在完全导体内部保持着当它失去电阻时样品内部的磁场，可以认为磁通分布被**“冻结”**在完全导体中，外加磁场的变化不能改变**“冻结”**在完全导体内部的磁通分布。其物理解释是：外加磁场的任何变化都会在样品表面感生出无阻电流，而这无阻电流在样品内产生的磁场与外加磁场变化在样品内部的磁通分布处处相等而相反，结果完全导体内部的磁场不变。

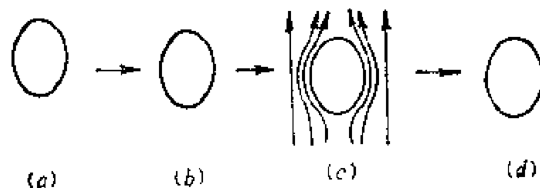


图 1-5 完全导体的磁性质一例

我们举两个例子。图 1-5 从(a)到(b)表示在无外加磁场情况下经冷却使样品变为完全导体。(c)的温度与(b)的相同，但加上了外磁场。由于在完全导体中磁感应通量不可能改变，所以这时完全导体内仍然如情况(b)一样没有磁通分布，磁通线绕样品周围而过。情况(d)是把外加磁场撤掉了，此时完全导体中还是没有磁场。另一个例子如图 1-6 所示。其中(a)到(b)表示对正常导体加了外磁场，磁通线穿过正常导体内部。(c)表示经降温后该样品已转变为完全导体。由于完全导体的磁性质，内部的磁通分布未变。图 1-6(d) 是去掉外磁场后的情况。尽管外场磁通线没有了，但由于完全导体表面感生的无阻电流，完全导体还保持着穿过其体内的磁通线。值得注意的是，以图 1-5(d)和 1-6(d)相比，它们处于同样的温度和磁场条件下，但样品的磁化状态不同，图 1-5(c)和图 1-6(c)也是如此。由此可见，在给定条件(如温度和外磁场)下，完全导体的状态并不是唯一的，而与其历史(途径)有关。

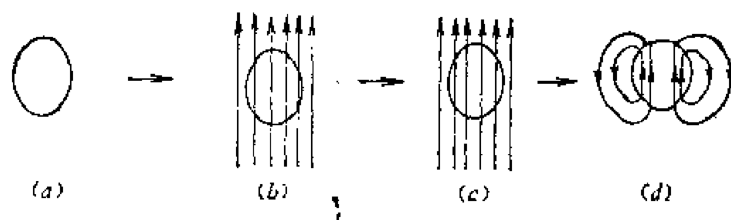


图 1-6　完全导体的磁性质又一例

完全导体的上述磁性质必然产生滞后效应。图 1-7 表示一长圆柱形完全导体的磁化情况。图中 A 点表示零场下 $\boldsymbol{B}=0$ 的完全导体。当沿圆柱轴线加一均匀外磁场，并使外加磁场强度 H 等于临界磁场 H_C（图中 B 点）时，样品电阻恢复了，这时样品的表面电流衰减以至消失。此后样品成为正常导体，其内磁感应强度 $\boldsymbol{B}=\mu_0\boldsymbol{H}(\mu\simeq 1)$，如图中 CE 线所示。当外加磁场强度再减小到 H_C 时，样品又失去电阻而变为完全导体。此时完全导体内部将保持它失去电阻时的磁感应强度 $\boldsymbol{B}=\mu_0\boldsymbol{H}_C$（图中 C 点）。使外加磁场继续减小并变到零，在完全导体内将一直维持 $\boldsymbol{B}=\mu_0\boldsymbol{H}_C$，即磁通被"冻结"在完全导体内，于是我们看到如图 1-7 所示的磁滞效应。完全导体在磁场中的行为是不可逆的。

在发现超导电性以后的 22 年间，人们一直认为上述完全导体的磁性质就是超导体的磁性质。1933 年，迈斯纳和奥克森菲尔德将锡和铅样品放在磁场中冷却到临界温度以下，观察样品外的磁通分布。他们发现，当从正常态变到超导态后，原来穿过样品的磁通量完全被排除到样品外，同时样品外的磁通密度增加。对实验结果的定量分析表明，不论是在没有外加磁场或有外加磁场下使样品变为超导态，只要 $T<T_C$，在超导体内部总有

$$\boldsymbol{B}=0 \tag{1-4}$$

当施加一外磁场时，在样品内不出现净磁通密度的特性称为完全抗磁性。

对于超导体，与图 1-7 相应的图如图 1-8 所示。

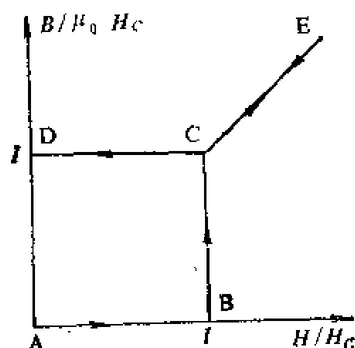


图 1-7　长圆柱形完全导体的磁滞

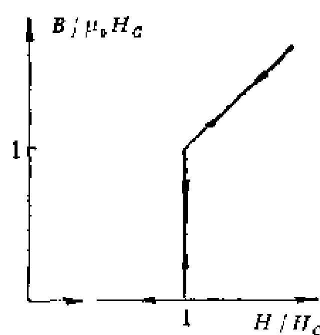


图 1-8　长圆柱形超导体的磁性质

利用图 1-9 所示的示意装置，可以观察超导体的迈斯纳效应。在长圆柱体样品的表面绕一探测线圈。样品的直径 $\gg 10^{-6}$cm。在 $T>T_C$ 时，沿着样品的轴线方向加一磁场。这时与探测线圈串联的冲击电流计 G 有一正向偏转 α，其大小与进入样品的磁通量成正比，然后缓慢地冷却样品，当温度下降经过 T_C 时，由于磁通被从样品排出，冲击电流计有一反向偏转，其大小与 α 相等。以后，无论撤去或重新增加外磁场（$<H_C$），只要样品的温度 $T<T_C$，冲击电流计 G 的偏转均为零。这就证明了超导体内部磁感应强度总是零。

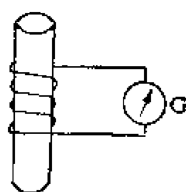


图 1-9 观察迈斯纳效应的装置原理图

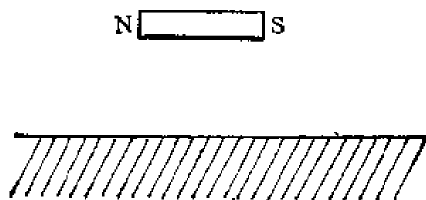


图 1-10 阿卡迪也夫实验装置示意图

迈斯纳效应表明，不能把超导体和完全导体等同起来。**除去零电阻而外，超导体还有其独自的磁特性**，即迈斯纳效应。对比图 1-7 及图 1-8 可以看出，超导体与完全导体不同，超导体的磁状态是热力学状态，即在给定的条件（如 T, H）下，它的状态是唯一确定的，与达到这一状态的具体过程无关。

在第一节我们讲过，用电测法测 T_C 是基于零电阻效应。也可利用迈斯纳效应测量超导转变温度。当样品从正常态转变为超导态时，它从顺磁性变为抗磁性，样品的磁化率发生很大的变化。如果将样品置于和电容器构成振荡回路的线圈中，当样品磁化率变化时，线圈的电感就发生变化，振荡频率也随着变化。可把输出信号接到频率计测出这一变化，这就是频率法测 T_C 的基本原理，类似的方法还有电感电桥法和谐振电桥法，它们都是利用迈斯纳效应来测量超导转变温度的。

最后讲另一个表示超导体完全抗磁性的有趣实验，这是阿卡迪也夫（Arkadiev）作的悬浮磁体实验[9]。当一个小的永久磁体降落到一超导态表面附近时，由于永久磁体的磁通线不能进入超导体，在永久磁体与超导体之间存在的斥力可以克服小磁体所受的重力，使小磁体悬浮在超导体表面一定的高度上，如图 1-10 所示。

同理，一个超导球也可以用一流着持续电流的超导环使它悬浮起来。用这个原理可以制成超导重力仪以测量地球重力的变化[10]。

第五节　对超导体磁性的两种模写

大家知道，在一般磁介质磁场分布理论中有两种不同的模写（或观点）。一种是分子电流模写，一种是磁荷模写。两种模写的微观模型不同，但最后得到的宏观规律相同，因而是等效的。在超导体磁性问题上也有相应的两种模写，称为**屏蔽电流模写和负磁矩模写**。为简单起见，下面我们讨论一个细长超导圆柱体外面缠绕上细长螺线管，在理论处理时假设它为无限长。

设在长螺线管上通以电流 i，于是有磁场 $B_0 = \mu_0 n i$ 加于超导圆柱体（这里 n 是每单位长度上螺线管的匝数），这磁场是均匀的，方向与圆柱体轴线平行。迈斯纳效应表明，当圆柱体处于超导态时，其内部磁感应强度是零。从屏蔽电流模写看来，这种完全抗磁性是由于环绕这超导棒周界环行的表面屏蔽电流所引起的。整体看来，磁化了的超导圆柱体就象一个由表面屏蔽电流形成的“螺线管”。设以 i_S 表示沿轴向的每单位长度上屏蔽电流的表面电流密度，那么，这个屏蔽电流的“螺线管”在超导体内部产生的磁感应强度 B' 可按螺管公式计算，其大小为

$$B' = \mu_0 i_S \tag{1-5}$$

方向沿圆柱体轴线而与 $\boldsymbol{B}_0$ 方向相反。于是在超导圆柱体内部总的磁感应强度为

$$B = B_0 - B' = B_0 - \mu_0 i_S \quad (1\text{-}6)$$

而根据迈斯纳效应,在处于超导态的超导体内部 $B=0$,所以应有

$$B' = B_0$$

这就是说, B' 与 B_0 大小相等而方向相反,超导态金属表面的持续屏蔽电流在圆柱体内部产生的磁通密度处处抵消了外加磁场(即导线螺线管)的磁通密度。

另一描写超导体磁性的方法是引入磁化强度的概念(即每单位体积内的磁矩), 以 I 表示磁化强度。在这种模写中把在超导体表面上存在的屏蔽电流看作是和分布于整个超导体内的、假想的磁偶极矩相当。这和用磁荷观点描述铁磁体是类似的,所不同的是,处于超导态的金属具有负磁化强度,故称为负磁矩模写。由电磁学知道,用磁荷观点描述磁性时, 磁场强度矢量 $\boldsymbol{H}$ 是基本量,而磁感应强度矢量 $\boldsymbol{B}$ 是作为辅助量,它由下式定义

$$\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{H} + \mu_0 \boldsymbol{I} \quad (1\text{-}7)$$

在对超导体的负磁矩模写中也是这样。而根据迈斯纳效应,在超导态金属内部 $\boldsymbol{B}=0$, 于是由(1-7)有

$$\boldsymbol{I} = -\boldsymbol{H} \quad (1\text{-}8)$$

与电磁学公式

$$\boldsymbol{I} = \chi_m \boldsymbol{H} \quad (1\text{-}9)$$

相比较(这里 χ_m 为磁化率),即得

$$\chi_m = -1 \quad (1\text{-}10)$$

将(1-9)代入(1-7)得

$$\boldsymbol{B} = (1+\chi_m)\mu_0 \boldsymbol{H} = \mu \mu_0 \boldsymbol{H} \quad (1\text{-}11)$$

即磁导率 μ 的定义为

$$\mu = 1 + \chi_m \quad (1\text{-}12)$$

以(1-10)代入(1-12)得,当超导体处于超导态时有

$$\mu = 0 \quad (1\text{-}13)$$

注意, 这是在负磁矩模写中的观点, 就是说, 在负磁矩模写中, 用磁导率为零 (或磁化率为 -1)[注]来描述超导态金属的完全抗磁性。

为了使读者对两种模写的区别有一比较,在表 1-2 中,把对超导态细长圆柱体的两种模写作了对比。其中 $\boldsymbol{B}_0$, $\boldsymbol{H}_0$ 表示前述导线螺线管磁场。

表 1-2

	屏蔽电流模写	负磁矩模写
在超导细长棒外部	$\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{H}_0$	$\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{H}_0$
在超导细长棒内	$\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{H} = 0$	$\boldsymbol{B} = 0$, $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0$, $\boldsymbol{I} = -\boldsymbol{H}_0$
在超导细长棒表面的屏蔽电流	$i_S = \frac{B_0}{\mu_0}$	0

表 1-2 中讲的是**无限长**圆柱体,其尾端效应可以略去,所以在负磁矩模写中, 在超导体内有 $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0$,而无退磁场(参见第四章第一节)。另外,值得强调的是, 在负磁矩模写中已用磁

[注] 这里采用的是 MKSA 电学单位制, $\chi_m = -1$。在高斯单位制中 $\mu = 1 + 4\pi\chi_m$,于是 $\chi_m = -\frac{1}{4\pi}$。

化强度代替了表面屏蔽电流，所以这时形式上要认为表面电流是零。事实上，在细长超导圆柱体情况下，由磁化强度 I 的定义易于看出：

$$I = \frac{i_s lS}{lS} = i_s$$

其中 l 和 S 分别为样品的长度及横截面积，Sl 为样品的总体积；由此可见，在负磁矩模写中使用磁化强度 I 正好代替了 i_s 的作用。而在屏蔽电流模写中则是直接由屏蔽电流描写了超导体对磁场分布的影响，即超导体（设为非铁磁材料，$\mu = 1$）的出现等效于附加了屏蔽电流，所以表 1-2 中在屏蔽电流模写下在超导细长棒内服从 $\boldsymbol{B} = \mu_0\boldsymbol{H}$（而不是 $\boldsymbol{B} = \mu_0\boldsymbol{H} + \mu_0\boldsymbol{I}$）。表 1-3 则列出了在一般情况下两种描写的区别。

表 1-3

	屏蔽电流模写	负磁矩模写
在样品内部	$\boldsymbol{B} = \mu_0\boldsymbol{H} = 0(\mu = 1)$ $\boldsymbol{I} = 0$	$\boldsymbol{B} = 0$，$\boldsymbol{H} \neq 0$，$\boldsymbol{I} \neq 0$ $\boldsymbol{I} = -\boldsymbol{H}\begin{pmatrix} \chi_m = -1 \\ \mu = 0 \end{pmatrix}$
样品表面屏蔽电流 j_s	$j_s \neq 0$	$j_s = 0$
在样品外部	$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{B}_{外场} + \boldsymbol{B}'$ （$\boldsymbol{B}'$ 为表面屏蔽电流产生的磁感应强度）	$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_{外场} + \boldsymbol{H}'$ （$\boldsymbol{H}'$ 表示介质负磁化所产生的磁场强度）

在许多情况下，用负磁矩模写很方便，我们可以使用在通常磁介质情况下大家已熟悉的一些物理量，如磁化强度、退磁场等。在第四章讨论中间态时，我们会具体看到使用这种模写的方便之处。但在另一些情况下，我们所特别关心的是求超导体表面层内的屏蔽电流分布和磁场分布，这时用屏蔽电流模写比较方便。在第三章讨论超导体伦敦理论时，我们将会具体看到这一点。

第六节　无电阻回路的特性

考虑一个由超导态金属组成的闭合回路，例如超导圆线圈。设线圈所包围的面积为 S，外加均匀磁场的磁感应强度为 B，则穿过超导圆线圈的磁通量 $\Phi = BS$。现在使外加磁场 B 随时间变化，根据法拉第定律，磁场变化所引起的感应电动势为 $-S\frac{dB}{dt}$，于是线圈内的感应电流 i 要满足下列方程：

$$-S\frac{dB}{dt} = iR + L\frac{di}{dt}$$

其中 L 是线圈的自感。由于在超导态金属回路中无电阻，所以上式右方欧姆电压项应为零，于是积分上式即得

$$Li + BS = 常数$$

$Li + BS$ 恰是穿过线圈的总磁通量。上式表明，**只要回路是无阻的，则穿过一闭合无阻回路的总磁通量就保持为常数。**

无阻回路的这一性质有重要应用。例如在使用超导螺线管产生磁场时就可以利用这个性质以形成持续工作态。如图 1-11 以直流电源 E 给处于超导态的超导螺线管 S 提供电流，用变阻器 R 调节电流以达到所需要的磁场强度。当已达到所需磁场时，可以合上超导开关 AB、ABS 形成一闭合无阻回路，于是在回路中的磁通量必然保持不变。这样，由超导螺线管所产生的磁场就不会随时间改变。这时我们可以断开 K_1，以切断电源 E，而磁场仍能由 ABS 回路中的电流保持，这叫作**超导螺线管的持续工作状态**。实际的超导开关是利用超导材料发生正常-超导相变时从有阻变到无阻这一特性制作的，利用温度控制、磁场控制或电流控制相应的临界参量 T_C，H_C，I_C 的办法，可以使超导开关打开或者合上。当通过上述控制法使超导开关的材料处于超导态时，就表示超导开关闭合了，反之，就是打开了超导开关。

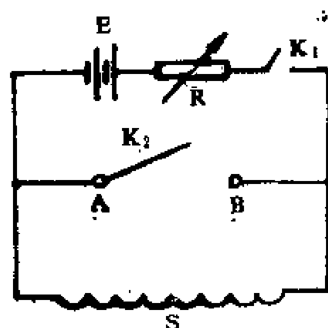


图 1-11 超导螺线管持续工作状态原理图

无阻回路前述性质的另一重要应用是超导屏蔽外磁场。如果在没有外磁场时冷却回路，使成为无阻回路，于是初始条件是：穿过线圈的磁通 $\Phi = 0$，随后，我们可以加上外磁场，但由于无阻回路的特性，穿过这回路的净磁通仍应是零。利用这一点，我们可以使用中空超导圆柱体去屏蔽外磁场，当中空圆柱体足够长时，这种屏蔽作用是相当好的。

第七节 超导元素、合金及化合物

自从 1911 年昂尼斯发现汞、锡等元素具有超导电性以来，由于低温技术的发展，经过许多科学家的大量辛勤劳动，现在人们已经发现或制出上千种超导材料。以前被认为是罕见的超导现象，现在已经是较为普通的现象了。图 1-12 列出了在正常压强及加压下已发现其具有超导电性的元素。我们看到，直到目前已达到的低温下，仍有一些元素不具超导电性。尤其是对于铜、银、金等在室温下的良导体以及一些铁磁或反铁磁元素，仍未发现它们具有超导电性。值得注意的是，在采用了特殊技术后（如高压技术、薄膜技术、极快速冷却以及非晶无序技术等），以前不能显示出超导电性的许多元素现在也已在一定条件下出现了超导态。例如，在常压室温下为半导体的锗和硅，在约 120kbar 下，硅进入一种金属变态，它在 6.7K 变为超导态；在 115kbar 下锗同样进入金属变态，测得其 $T_C = 5.35$K。其它一些在常压下未显示有超导电性而在高压下已发现具有超导电性的元素还有：铯、锶、钡、钪、钇、铈、磷、砷、锑、铋、硒、碲及铟等[11]。利用薄膜技术可以大大提高一些元素的超导转变温度。例如，可制成 f.c.c. 结构的钨膜，$T_C \approx 4.6$K[12]。铍膜的超导转变温度则达 9.3K。由于无序效应使 T_C 增大的明显例子是元素铝，在其中加入 10% 的铜而淬炼凝结的铝，其超导转变温度达到 5.5K[13]。最后，用离子注入技术研究不同离子注入后对 T_C 的影响，是值得注意的新技术之一。表 1-4 列出了在铝薄膜中于 4.2K 注入不同离子后所得最大超导转变温度值 T_C^{max}，表中还列出了相应的离子浓度。

稀土、类稀土及锕系元素的超导电性问题是值得深入研究的领域。镧有两种晶体结构，它们的 T_C 值不一样，f.c.c. 镧（β-La）的超导转变温度是 6.00K，而 dhcp 结构的镧（α-La）的超导转变温度是 4.87K。同一元素处于不同晶体结构时超导转变温度不同的例子是不少的。

H																	He
Li	Be 0.026											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al 1.19	Si	P	S	Cl	A
K	Ca	Sc	Ti 0.40	V 5.1	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn 0.86	Ga 1.09	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr 0.65	Nb 9.2	Mo 0.92	Tc 7.8	Ru 0.49	Rh	Pd	Ag	Cd 0.52	In 3.41	Sn 3.72	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf 0.13	Ta 4.5	W 0.015	Re 1.7	Os 0.66	Ir 0.11	Pt	Au	Hg 4.15	Tl 2.38	Pb 7.20	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra																

La 4.9	Ce	Pr	Nd		Yb
Ac	Th 1.38	Pa 0.43	U		


在加压下为超导体


在常压下具磁性

图 1-12　周期表中的超导元素

表　1-4

离　子	B	C	N	O	Ne	Al	P	S	As	Bi	Xe
$T_{c\max}$(K)	8.7	8.3	9.2	4.5	<1.7	<1.7	9.2	9.2	1.7	<1.7	<1.7
at%	16	17	23	10	20	35	27	25	35	35	20

而镧是在采用加压技术，当压强达到 23kbar 时转变为 f.c.c. 结构的，$T_C = 6.00$K 是外推到正常压强下得到的超导转变温度值。当压强达到约 150 千巴和 200kbar 时，T_C 分别达到约 12K 和 13K[14]，这是目前在纯元素范围内所得到的超导转变温度最高值[15]。钇与镧相仿，在 280kbar 时 T_C 约 8.8K。锕系元素镅（Am）也有与镧相平行的方面，对于 dhcp 结构的镅，$T_C = 0.79$K，而对于 f.c.c. 结构的镅，$T_C = 1.05$K[16]。文献[17—20]对一系列稀土、类稀土元素在常压及加压下的超导电性给出了理论解释。

为获得具有实用价值的超导材料，目前最重要的技术手段仍是制造合金和化合物，这里有二元的，三元的和多元的化合物及合金。组成这些化合物及合金的元素可以都是超导元素(如 Nb_3Sn，$T_C = 18.1$K；Nb-Ti 合金，$T_C = 9.5$K；V_3Ga，$T_C = 16.5$K)，也可以其中之一是超导元素或都是非超导元素(如 La_2C_3，$T_C \simeq 5.9—11.0$K；C_8K，$T_C \simeq 128—198$mK；多硫氮聚合物 $(SN)_x$，$T_C \simeq 0.26$K)。

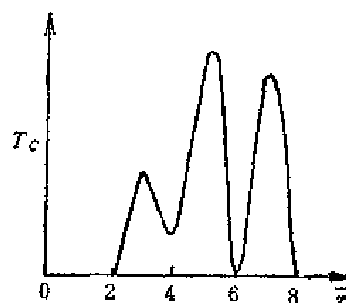


图 1-13　T_C 与 $\bar{z}$ 的关系

在高温氧化物超导体发现之前，对超导材料的超导电性提出了一些经验规律。例如，当时发现：在过渡元素、合金及

化合物范围内，超导电性通常只发生在 $\bar{z}=2\sim8$ 的范围内，这里 $\bar{z}$ 表示每原子的平均价电子数。图1-13表示了一些超导材料的 $T_C-\bar{z}$ 图。从这个经验统计资料可看出，比较高的超导转变温度通常发生在 $\bar{z}$ 为 3，5 及 7 的附近。这叫三、五、七经验规律，表 1-5 列出了一些材料例。可以看出，多数是相当符合三、五、七经验规律的。当然，作为经验规律，例外是难免的。还应指出，非晶态超导材料不服从这个经验规律[21,22]。文献[23—25]则阐述了在高温氧化物超导体超导电性上所发现的一些经验规律。

表 1-5

超导材料	$T_C(K)$	$\bar{z}$	晶体结构
$(Nb,Al)_4Nb_3Ge$	20.05	4.55	A15
Nb_3Sn	18	4.75	A15
$NbN_{0.72}C_{0.28}$	17.9	4.86	NaCl
Nb_3Al	17.5	4.5	A15
V_3Si	17.1	4.75	A15
NbN	16.1	5.0	NaCl
V_3Ga	16.5	4.5	A15
$Mo_{0.95}Hf_{0.05}C_{0.75}$	14.2	5.1	NaCl
$Mo_{0.57}Re_{0.43}$	14.0	6.4	—
$Mo_{0.56}C_{0.44}$	13.0	5.1	—
Nb_3Au	11.5	4.0	A15
$Nb_3Au_{0.95}Rh_{0.05}$	11.0	4.1	A15
$Mo_{0.61}Ru_{0.39}$	7.2	6.75	Tet

多元化合物及合金是值得大力探索的领域。作为例子，表 1-6 中列出了一些钯系合金，这是用离子注入法，在 Pd-Cu，Pd-Ag 及 Pd-Au 中注入氢而得到的超导合金。作为多元化合物的例子，我们举出有独特结构的 Chevrel 相化合物。

表 1-6

系　统	Pd-Cu-H	Pd-Ag-H	Pd-Au-H
$T_C^{max}(K)$	16.6	15.6	13.6

1971 年 Chevrel 等[26]合成一种钼硫化合物，分子式是 Mo_3S_4，这种化合物不稳定，但发现加入第三个金属元素M能使它稳定。M可以是 Pb，Sn，Cu，Ag，Zn，Mg 等。1972 年 Matthias[27] 等发现这类化合物有超导电性。例如 $Pb(Mo_6S_8)$ 的超导转变温度达 14.7K，而值得注意的是其上临界磁场 $H_{C_2}\sim600kGs$，H_{C_2} 特别高是 Chevrel 相化合物的重要特性。

在稀土三元化合物中还发现了一种有关超导电性和磁性的新现象。稀土铑硼化物 $ErRh_4B_4$ 在 $T_C=8.5K$ 时变为超导态，而在更低温度 $T_{C_2}=0.92K$ 处超导态消失变为磁性物质，发生了超导-铁磁相变[28]。在 $Ho_{1.2}(Mo_6S_8)$[29] 中也有这一现象。在 $SmRh_4B_4$ 及 RMo_6S_8 ($R=$ Gd，Tb，Dy) 中还发现有超导-反铁磁共存现象[30]。对这些现象的深入研究，将使人们对超导和磁性的关系问题认识更深入。

重费米子超导电性(或重电子超导电性)是近来受到世界广泛重视的问题[31]。人们发现，某些含 f 电子的化合物(稀土和锕系化合物)，在某一温度 T^*(数量级约为 10K)之上有由 f 电子导致的磁矩，而在 T^* 之下它们像是简单金属态，但具有不寻常的物性，如，低温下电子比热

系数 γ 值很大。$CeCu_2Si_2$ 是重费米子化合物之一，$T=0K$ 的 γ 值达 $1100mJ/mol\cdot K^2$，由此可推得其中电子的有效质量为自由电子质量的 200 倍左右，故称之为重费米子(或重电子)材料。如以 $\gamma > 450mJ/mol\cdot K^2$ 作为划定为重费米子化合物的界限,则有如下一些重费米子化合物:

$CeCu_2Si_2$,　UBe_{13},　UPt_3

$NpBe_{13}$,　U_2Zn_{17},　UCd_{11}

$CeAl_3$,　$CeCu_6$,　$YbCu_{4.5}$[32]

$CePdIn$[33],　$CeRuSn_3$[34]

此外,最近又发现许多中等重费米子系统,如以 $\gamma \gtrsim 100mJ/mol\cdot K^2$ 作为它们的大体的界限则例如有:

$U_3Ni_3Sn_4$,　$U_3Cu_3Sn_4$,　$U_3Au_3Sn_4$

$UPdIn$,　$CeNi_2Ge_2$,　$CeRu_2Si_2$

$Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_2Ge_2$,　URu_2Si_2

等[35-41]。在以上所列举的重费米子化合物中，$CeCu_2Si_2$，UBe_{13}，UPt_3 及 URu_2Si_2 具有重费米子超导电性,超导转变温度分别为 0.5K，0.97K，0.54K 和 1.4K。目前在重费米子超导电性理论认识上尚有分歧,读者可以参考文献[31],[42—53]。

在研究重费米子化合物时,超导配对与磁性之间的关系是值得特别重视的,这里值得注意 UPt_3 系统。中子衍射测量表明[54] UPt_3 有反铁磁序,奈耳温度 $T_N=5K$，在 5K 之下有一弱反铁磁矩。由此使人设想，反铁磁性与超导序参量的耦合使 UPt_3 具有丰富的超导相。比热测量表明 UPt_3 有两个相继的超导转变,转变温度 T_{c_1} 和 T_{c_2} 之间相隔 60mK[55]。在磁场下,这种 $B=0$ 下的尖锐的双结构向低温方向移动,并在 $B=0.625$ 特斯拉时消失，参见图 1-14。文献[56][57]根据比热数据、超声衰减数据（α）以及上临界场 H_{c_2} 数据,在磁场 H 和温度 T 平面内指出有三个超导相 A、B、C，参见图 1-15。UPt_3 超导态的多重性还需进一步的实验及理论研究[51],[58],实验数据至少在定量上尚不一致。

1986 年，*IBM* 苏黎世实验室 J. G. Bednorz 和 K. A. Müller 于 1986 年 4 月投稿宣布：于 Ba-La-Cu-O 系统中可能有超导转变温度大于 30K 的超导电性[59]。其后的研究证实

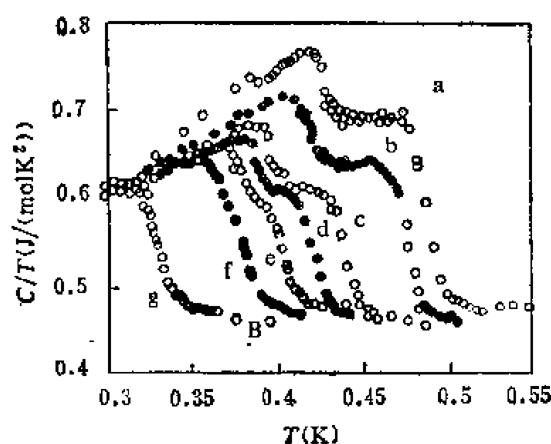


图 1-14　UPt_3 的比热(用比热 C 除以温度 T 作图)随 T 的变化,[56]　$a \to g$ 磁场增强

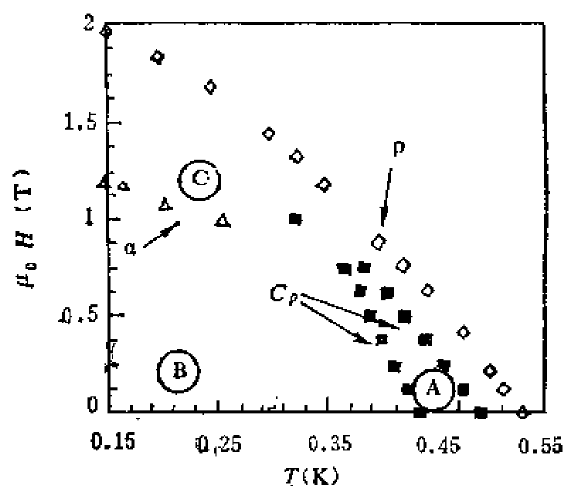


图 1-15　H-T 平面中 UPt_3 的相图[56]

了他们的发现，并进而发现液氮温区超导电性新材料，这就为实现高温超导电性开辟了一种途径，我们将在第七章对此作专章介绍。

这样，由于已发现在液氮温区出现超导电性的新材料，那么由超导技术引发的技术革新已提到日程。它将波及电力工程、电能输送、电动机及发电机制造、磁流体发电、超导磁悬浮列车、超导计算机、超导电子学器件、高灵敏度电磁仪器、电压基准监视、大型磁体、高能加速器、高分辨率电子显微镜、核磁共振仪、医学应用、针炙机理研究、生物磁性学科、特异功能研究、强磁场下物性研究、热核反应研究以及有机化合物超导电性及生物超导体[60]研究等广泛科学技术领域。预计这一由超导技术引发的技术革新于本世纪内将逐步展开。

参 考 文 献

[1] H. K. Onnes. Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden. No. 120b, 122b(1911)
[2] H. K. Onnes and W. Tuyn. Leiden Commun Suppl., No. 50a (1924)
[3] D. J. Quinn and W. B. Ittner. J. Appl. Phys., 33(1962), 748
[4] H. K. Onnes. Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, Suppl., No. 34(1913)
[5] H. K. Onnes. Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, No. 139f(1914)
[6] W. Tuyn and H. K. Onnes. Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, No. 174a(1926)
[7] R. B. Scott. Bur. Stand. J. Res. Wask., 41(1948), 581
[8] W. Meissner and R. Ochsenfeld. Naturwiss. 21(1933), 787
[9] V. Arkadiev. Nature, 160(1947), 330
[10] 焦振宽等译. 超导电技术及其应用，8. I. 12 节
[11] (a) N. B. Brandt and N. I. Ginzburg. Contemporary Phys.10(1969), 355
(b) J. Wittig. Superconductivity in d- and f- Band Metals, (1982). Ed. by W. Buckel and W. Weber, p. 321
[12] R. H. Parmenter. Phys. Rev., 166(1968), 392
[13] F. R. Gamble and H. M. McConnell. Phys. Lett., 26(1968). 162
[14] M. B. Maple, J. Wittig. Phys. Rev. Lett., 23(1969), 1375
[15] 章立源，韩汝珊，张玉林. 低温物理，4(1982)，269 [也可见 Chinese Phys. (American Institute of Physics), 3(1983), 484]
[16] J. L. Smith and R. G. Haire. Science, 200(1978), 535
[17] 申江，章立源. 低温物理，7(1985)，169[也可见美国物理学会译文：Chinese Phys. 6(1986), 694]
[18] 章立源. Chinese Phys. Lett., 4(1987) 297
[19] 杨卫强，申江，章立源. 低温物理学报，11(1989)，336
[20] 韩汝珊，杨卫强，章立源，严永鑫. 低温物理学报，8(1986)，214[也可见美国物理学会译文，Chinese Physics, 7(1987), 791]
[21] M. M. Collver and R. H. Hammond. Phys. Rev, Lett., 30(1973), 92
[22] 章立源. 物理学报，28(1979)，877；Physica, 107B(1981), 709
[23] 章立源. Chinese Phys. Lett. 9(1992), 495
[24] 章立源. Proceedings of The 5th Asia Pacific Physics Conference (Kuala Lumpur, Malaysia, Aug 10～15, 1992), Vol. 2, 977
[25] C. Dong and A. M. Hermann. Physica C, 190(1991), 137
[26] R. Chevrel et al., J. Solid State Chem., 3(1971), 515
[27] B. T. Matthias. Science, 175(1972), 1465
[28] M. B. Maple, J. Phys. C 6(1978), 1374
[29] M. Ishikawa et al., Solid State Commun., 23(1977). 37
[30] K. Machida et al., Phys. Rev. B. 22(1980), 2307
[31] G. R. Stewart. Rev. Mod. Phys, 56(1984), 755
[32] A. Amato et al., Physica B, 165 & 166(1990) 389

[33] K. Satoh et al., J. de Phys., 49(1988), C8-779; J. Phys. Soc. Jpn., 59(1990), 692
[34] (a) T. Fukuhara, I. Sakamoto and H. Sato. Physica B, 165 & 166(1990), 443
(b) Shigeru Takayanagi et al., Physica B, 165 & 166(1990), 447
[35] T. Takabatake et al., J. Phys. Soc. Japan, 59(1990), 16
[36] T. Takabatake et al., Physica B, 165 & 166 (1990), 437
[37] E. Brück et al., Europhys. Lett., 7(1988), 177
[38] H. Fujii et al., Physica B, 165 & 166 (1990), 435
[39] G. Knopp et al., J. Magn. Magn. Mat., 74(1988), 341
[40] G. Sparn et al., Physica B, 165 & 166(1990), 427;
C. Paulsen et al., ibid, 433
[41] S. W. Lin et al., Physica B, 165 & 166 (1990), 423 及其所引文献
[42] P. A. Lee, T. M. Rice, J. W. Serene, L. J. Sham and J. W. Wilkins. Comments Cond. Mat. Phys., 12 No. 3 (1986), 99
[43] B. Welslau, N. Grewe. Physica B, 165 & 166 (1990), 387
[44] M. Tachiki and S. Maekawa. Phys. Rev. B, 29(1984), 2497; ibid. 31(1985), 228
[45] C. M. Varma. Comments Solid State Phys., 11(1985), 221
[46] P. W. Anderson. Phys. Rev. B, 30(1984), 1549
[47] 陈长风,章立源. J. Phys. Chem. Solids, 47(1986), 547
[48] 章立源. Commun in Theor. Phys., 9(1988), 307
[49] 陈长风,吴琪琳,章立源. Phys. Rev. B, 33(1986), 7503
[50] R. Joynt. Sup. Sci. Technol., 1(1988), 210
[51] D. W. Hess, T. A. Tokuyasu and J. A. Sauls. J. Phys. Cond. Matt., 1(1989), 8135
[52] K. Machida et al., J. Phys. Soc. Japan, 58(1989), 4116
[53] S. K. Sundaram and R. Joynt. Phys. Rev. B, 40(1989), 8780
[54] G. Aeppli et al., Phys. Rev. Lett., 58(1987), 808; ibid, 63(1989) 676
[55] R. A. Fisher et al., Phys. Rev. Lett., 62(1989), 1411
[56] K. Hasselbach, L. Taillefer and J. Flouquet. Physica B, 165 & 166 (1990), 357
[57] K. Hasselbach, L. Taillefar, J. Flouquet. Phys. Rev. Lett., 63(1989), 93
[58] T. A. Tokuyasu and T. A. Sauls. Physica B, 165& 166 (1990), 347 及其所引文献
[59] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Z. Phys. B, 64(1986), 189
[60] F. W. Cope. Physical Chem. and Phys., 3(1971), 403; ibid, 6(1974), 405

第二章　超导相变热力学及二流体模型

开色姆 (Keesom) 首先建议把热力学用于讨论超导态和正常态之间的相变问题[1]，其后，拉特杰尔 (Rutgers)[2] 和高特 (Gorter)[3] 在这方面作了工作。本章将介绍用热力学理论分析超导-正常相变问题。我们将看到，在热力学理论的基础上人们提出了超导体的唯象模型——二流体模型，这在有关超导体理论的发展史上是一个重要的发展阶段。

第一节　磁化物体的吉布斯自由能

设一物体在磁场下被磁化，当磁感应强度 $\boldsymbol{B}$ 增加 $d\boldsymbol{B}$ 时，磁场 $\boldsymbol{H}$ 所作的微功是

$$đW = V\boldsymbol{H}\cdot d\boldsymbol{B} \tag{2-1}$$

其中 V 是物体体积。这里用的是 MKSA 电磁学单位制。若用高斯电磁学单位制，则(2-1)式应为

$$đW = \frac{V}{4\pi}\boldsymbol{H}\cdot d\boldsymbol{B} \tag{2-1'}$$

另外，假如 $\boldsymbol{H}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 到处不一样，那么应把(2-1)式中的 V 了解为很小的体积。由 $\boldsymbol{B} = \mu_0\boldsymbol{H} + \mu_0\boldsymbol{I}$ 引进磁化强度 $\boldsymbol{I}$，则(2-1)式化为

$$đW = Vd\left(\frac{1}{2}\mu_0H^2\right) + \mu_0\boldsymbol{H}\cdot d\boldsymbol{M} \tag{2-2}$$

其中 $\boldsymbol{M} = V\boldsymbol{I}$ 代表磁化物体的总磁矩。(2-2)式中第一项是真空中磁能的改变，不管被磁化物体出现与否，为了使磁场增大，就必须作这个功。第二项是磁介质材料的磁化功，它表示使物体磁矩增加 $d\boldsymbol{M}$ 时必须给物体提供的能量。

考虑到磁场的微功后，热力学第二定律的微分方程表达式为

$$dU = TdS - pdV + V\boldsymbol{H}\cdot d\boldsymbol{B} \tag{2-3}$$

其中 p 代表机械压强。利用(2-2)式，这又可写为

$$dU = TdS - pdV + Vd\left(\frac{1}{2}\mu_0H^2\right) + \mu_0\boldsymbol{H}\cdot d\boldsymbol{M} \tag{2-4}$$

而对磁介质材料的部分则有[注]

$$dU' = TdS - pdV + \mu_0\boldsymbol{H}\cdot d\boldsymbol{M} \tag{2-5}$$

今后为简单起见，设矢量 $\boldsymbol{H}$ 及 $\boldsymbol{M}$ 总是互相平行，且在只涉及 U' 时，略去其上的一撇，即仍写为 U。

以磁化功 $đW = \mu_0HdM$ 与压缩功 $đW = -pdV$ 相比较可见，μ_0H 与 p 相对应，M 与 $-V$ 相对应。在无磁化功时通常引入自由能

$$F = U - TS$$

［注］ 例如可参考 M. Abraham and R. Becker. The Classical Theory of Electricity and Magnetism (中译本：杨簇濂译，第四编第一章，场能之热力学)

吉布斯自由能为

$$G = U - TS + pV = F + pV$$

在考虑了对磁介质的磁化效应后，吉布斯自由能可推广为：

$$G = U - TS + pV - \mu_0 HM \tag{2-6}$$

很易证明，这时有

$$dF = -SdT - pdV + \mu_0 HdM \tag{2-7}$$

$$dG = -SdT + Vdp - \mu_0 MdH \tag{2-8}$$

在恒温恒压条件下则有

$$dG = -\mu_0 MdH \tag{2-9}$$

积分即得

$$G(T,p,H) - G(T,p,0) = -\mu_0 \int_0^H MdH \tag{2-10}$$

或写为

$$g(T,p,H) - g(T,p,0) = -\mu_0 \int_0^H IdH \tag{2-11}$$

其中 g 表示单位体积的吉布斯自由能。

第二节　在磁场中超导态的自由能

现在讨论一细长超导圆柱体在纵向外磁场中被均匀磁化的情况。当它处于超导态时($T < T_C$)，根据迈斯纳效应，有

$$I = -H$$

代入(2-11)，即得

$$g_s(T,p,H) - g_s(T,p,0) = \frac{1}{2}\mu_0 H^2$$

或写为

$$g_s(T,p,H) = g_s(T,p) + \frac{1}{2}\mu_0 H^2 \tag{2-12}$$

这里下标 s 表示超导态。此式表明，由于超导样品的**负磁化强度，在外加磁场 H 中超导态的自由能增大**，如图 2-1 所示。

另一方面，处于正常态的超导体的磁性很弱(磁化率 χ 很小)，因而 $I \simeq 0$，由(2-11)即有

$$g_n(T,p,H) \simeq g_n(T,p,0) \tag{2-13}$$

这里下标 n 表示正常态。此式表明，正常态的吉布斯自由能在加磁场前后基本未变(见图 2-1)。

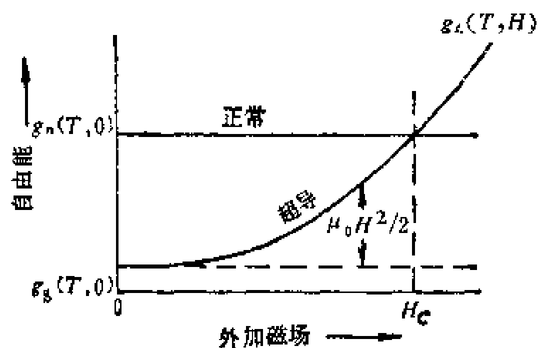


图 2-1　超导态及正常态的吉布斯自由能随 H 变化的曲线

图 2-1 在纵轴上表示出，当未加外磁场时，超导相的自由能 $g_s(T, p, 0)$ 比正常相的自由能 $g_n(T,p,0)$ 低。这说明在 $T < T_C$ 且无外加磁场时，超导相能稳定存在。当外加磁场增大时，超导态的自由能就增大，从而使正常态与超导态自由能之差 $g_n - g_s$ 逐渐减小。当 $g_s > g_n$ 时，

正常态更加稳定。在临界场 H_C 下发生超导-正常态相变，相变平衡条件是：

$$g_n(T,p,H_C)=g_s(T,p,H_C)$$

利用(2-12)和(2-13)，可将此式写为

$$g_n(T,p,0)=g_s(T,p,0)+\frac{1}{2}\mu_0H_C^2$$

即

$$g_n(T,p,0)-g_s(T,p,0)=\frac{1}{2}\mu_0H_C^2 \tag{2-14a}$$

或

$$G_n(T,p,0)-G_s(T,p,0)=\frac{1}{2}\mu_0VH_C^2 \tag{2-14b}$$

这称为高特-卡西米尔（Gorter-Casimir）公式。在高斯单位制中，(2—14a)应写为

$$g_n(T,p,0)-g_s(T,p,0)=H_C^2/8\pi$$

由此可见，**临界磁场是在零场下正常相与超导相吉布斯自由能差的量度**

第三节 超导-正常态相变时熵及比热的变化

一、超导-正常态相变时熵的变化

由热力学公式 $S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,H}$，将公式(2-14a)两边对 T 偏微商得

$$s_n(T,p,0)-s_s(T,p,0)=-\mu_0H_C\frac{dH_C}{dT} \tag{2-15}$$

其中 s 表示单位体积物质的熵。从(2-15)可得出相变潜热为

$$q=T(s_n-s_s)=-\mu_0TH_C\frac{dH_C}{dT} \tag{2-16}$$

q 表示当 $T<T_C$ 时，在外磁场下从超导态变为正常态时所吸收的相变潜热。在第一章第二节我们看到 $\frac{dH_C}{dT}<0$，因此(2-15)式表明，在 $0<T<T_C$ 的任何温度下，超导相的熵总是低于正常相的熵，即与**正常相相比，超导相是更加有序的状态**。至于这种有序的微观机理如何，当然不是热力学方法所能解决的，我们将在二流体模型（本章第五节）及超导微观理论一章再谈这个问题。

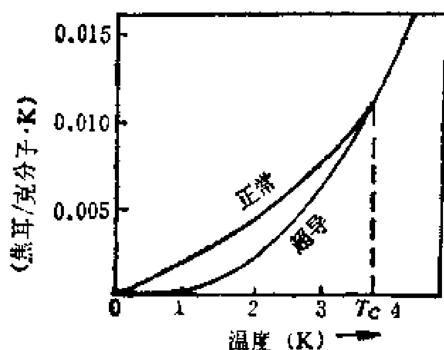


图 2-2 正常态和超导态锡的熵

根据热力学中的能氏定理知道，在 $T\to0K$ 时，应有 $s_n\to s_s$，即(2-15)式左方在 T 趋于绝对零度时的极限为零，但(2-15)式右方 $H_C(T=0K)\neq0$，由此可见，在绝对零度极限下应有 $\frac{dH_C}{dT}=0$。这和第一章第二节所谈的实验事实符合。另一方面，由于在 $T=T_C$ 时 $H_C=0$，所以从(2-15)式又可看出，在 $T=T_C$ 时也应有 $s_n=s_s$。既然在 $T=0$ 和 $T=T_C$ 时熵

差 $\Delta s = s_n - s_s$ 均为零，那么在 $0 < T < T_C$ 范围内必出现有极大值，这和实验结果一致[4]。图 2-2 是锡的正常态及超导态 $s-T$ 曲线[5]，它和热力学理论的分析是一致的。

二、超导-正常态相变时比热的变化　拉特杰尔公式

由热力学公式，比热 $c = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{p,H}$。将公式(2-15)两边对 T 取偏微商再乘以 T 即得

$$c_s - c_n = \mu_0 T\left[H_C \frac{d^2H_C}{dT^2} + \left(\frac{dH_C}{dT}\right)^2\right] \tag{2-17}$$

其中下标 s, n 分别表示超导态及正常态，由于在 $T = T_C$ 时，$H_C = 0$，所以在超导转变温度处有

$$(c_s - c_n)_{T=T_C} = \mu_0 T_C\left[\left(\frac{dH_C}{dT}\right)^2\right]_{T=T_C} > 0 \tag{2-18}$$

这称为**拉特杰尔公式**，它给出在 $T = T_C$ 处超导态-正常态相变时的比热跃变和 H_C-T 曲线上斜率的关系。拉特杰尔公式与实验数据符合得很好（见表 2-1）。

表 2-1

金　属	T_C(K)	$\Delta c \times 10^3$cal/mol·K	
		计算值	实验值
铅	7.22	10	12.6(a)
铟	3.37	2.08	2.3(a)
锡	3.73	2.61	2.9(b)
铊	2.38	1.47	1.48(c)
钽	4.40	9.4	9(d)

(a) J. R. Clement and E. H. Quinnell. Phys. Rev, 79(1950), 1028; Phys. Rev, 85(1952), 502
(b) W. H. Keesom and P. H. Van Laer. Physica, 5(1938), 193
(c) W. H. Keesom and J. A. Kok. Physica, 1(1934), 175
(d) K. Mendelssohn. Nature (London) 148(1941), 316

由拉特杰尔公式，在 $T = T_C$ 处 $c_s - c_n > 0$，但前已说明，$s_s - s_n$ 随温度 T 的典型变化应如图 2-3 中所示：在 $0 < T < T_C$ 范围内某一温度 $s_s - s_n$ 达到极小值，这时 $c_s - c_n$ 必为

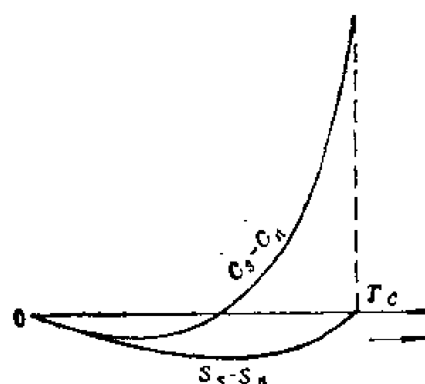


图 2-3　超导态与正常态熵差及比热差随温度的变化

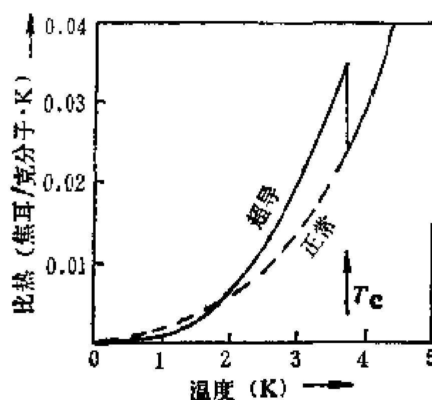


图 2-4　锡在超导态及正常态下比热随温度的变化曲线

零;从此温度以下 $c_s - c_n$ 应变号，即应有 $c_s - c_n < 0$。直接对超导态和正常态的比热进行的测量完全证实了上述热力学分析的结果，如图 2-4。

由(2-16)式可见，在 $T = T_C$ 处超导-正常相变时无相变潜热。但(2-18)式表明，此时有比热跃变。这说明**在 $T = T_C$ 处的超导-正常相变是二级相变**。注意，**在 $T < T_C$ 有磁场时的超导-正常相变是一级相变**，这时有相变潜热，见(2-16)式。

对于超导-正常相变时的比热跃变，我们还要强调以下一点。大家知道，在低温下正常金属的固体比热可写为

$$c_n = A\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 + \gamma T \tag{2-19}$$

其中第一项为晶格比热，A 为常数，Θ 是德拜温度。第二项为电子比热，γ 是电子比热系数。Θ 和 γ 都随不同金属而不同。实验表明，对超导体的正常态及超导态，晶格比热的贡献相同，所以在正常-超导相变时的比热跃变 $c_s - c_n$ 应是在两态下电子比热有差异的结果，即

$$c_s - c_n = c_{es} - c_{en}$$

这里下标 e 表示电子比热。

顺带在此指出，超导态下电子比热随温度变化的规律与 c_{en} 也很不同。早期较准确的测量是 1937 年开色姆对锡的测量[5]，实验一直作到 1.2K。对实验结果的分析表明，超导态锡的比热近似与 T^3 成正比。由于在低温下晶格比热部分与 T^3 成正比，所以此实验结果表明，在超导态下的电子比热也是与 T^3 成正比的。其后许多测量证实了这种近似的 T^3 变化规律。然而，更加仔细的测量最后表明，除在 T_C 附近外，下述关系更符合实际情况：

$$c_{es} = a\gamma T_C e^{-bT_C/T} \tag{2-20}$$

其中 γ 是正常电子比热系数，$a \approx 9, b \approx 1.5$。电子比热随温度的这种指数变化启示人们，在超导态电子能谱上存在有数量级为 kT_C 的能隙(参见第五章第二节)。由此可见，在 $T = T_C$ 处超导-正常相变时的比热跃变，反映了在超导态下金属内电子系统发生了深刻的变化。

第四节　力学效应

在上节处理中我们一直略去了在正常-超导相变时的体积变化，也略去了临界磁场随压强的变化。事实上，(2-15)—(2-18)各公式中的 $\frac{dH_C}{dT}$ 严格地说都是 $\left(\frac{\partial H_C}{\partial T}\right)_p$，超导体的临界温度和临界磁场都和压强有关，只是这种变化相当小，除研究高压下的超导电性外，这种变化可略而不计。例如白锡的 $\frac{dT_C}{dp}$ 是 -4.96×10^{-5}K/bar，铟的 $\frac{dT_C}{dp} \approx 14 \times 10^{-5}$K/bar。$\frac{\partial H_C}{\partial p}$ 的数量级是 10^{-8}—10^{-9}Gs/dyn · cm^{-2}。下面用热力学理论讨论从超导到正常相变时的力学效应。

考虑处于纵向均匀外场 $\boldsymbol{H}$ 中的细长超导圆柱体。由(2-12)式有

$$G_s(T,p,H) = G_s(T,p) + \frac{1}{2}\mu_0 H^2 V_s \tag{2-21}$$

其中 V_s 表示超导态下的体积。因为 $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,H}$，于是由(2-21)可得

$$V_s(H_C) - V_s(0) = \frac{1}{2}\mu_0 H_C^2 \left(\frac{\partial V_s}{\partial p}\right)_{T,H=H_C} \tag{2-22}$$

这是当外场从零变到H_C时超导体体积的变化,是**磁致伸缩效应**。另外,在 $T < T_C$,$H = H_C$ 下发生超导-正常相变时有

$$G_n(H_C) = G_s(H_C) = G_s(T,p) + \frac{1}{2}\mu_0 H_C^2 V_s$$

其中第一个等式是相变平衡条件,第二个等式是利用了(2-21)式。两边对p求偏微商即得

$$\begin{aligned} V_n(H_C) - V_s(0) &= \frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{1}{2}\mu_0 H_C^2 V_s\right] \\ &= \frac{1}{2}\mu_0 H_C^2 \left(\frac{\partial V_s}{\partial p}\right)_T + \mu_0 V_s H_C \left(\frac{\partial H_C}{\partial p}\right)_T \end{aligned}$$

上式第一项即(2-22)式所表示的磁致伸缩效应,(即 $V_s(H_C) - V_s(0)$),所以有

$$V_n(H_C) - V_s(H_C) = \mu_0 V_s H_C \left(\frac{\partial H_C}{\partial p}\right)_T \tag{2-23}$$

这表示由**超导相变为正常相时伴随的体积变化**。由(2-23)可以看出,当 $T = T_C$ 时,由于 $H_C = 0$,所以这时在超导-正常相变前后 $V_n = V_s$,这正是二级相变的特征。

把(2-23)式两边对T求偏微商,并注意在 $T = T_C$ 时 $H_C = 0$,可得:

$$\alpha_n - \alpha_s = \mu_0 \left[\left(\frac{\partial H_C}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial H_C}{\partial T}\right)_p\right]_{T=T_C} \tag{2-24}$$

其中 $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 是膨胀系数,下标 n, s 表示正常态及超导态。(2-24)式表示在 $T = T_C$ 下发生超导-正常相变时,超导相与正常相膨胀系数之差(注意,此时 $V_n = V_s = V$)。

(2-23)式两边对p求偏微商,即得

$$\kappa_n - \kappa_s = -\mu_0 \left(\frac{\partial H_C}{\partial p}\right)_T^2\Bigg|_{T=T_C} \tag{2-25}$$

其中 $\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 是压缩系数。

第五节　超导相的二流体唯象模型

在前几节里我们用热力学讨论了超导电性问题,这不仅使人认识到热力学所得的结果与超导体实验结果一致,而更重要的是由(2-15)看到,**与正常相相比,超导相的熵较小**。这表明超导相具有更高的某种秩序度。另外,X射线晶体学[6]研究表明,在 T_C 相变前后晶格点阵结构没有变化。实验还表明,那些依赖于晶格振动的性质,如德拜温度和晶格对比热的贡献等,在正常相和超导相均相同。这就启示人们:超导相的这种有序是超导相中的共有化电子发生某种有序变化所引起的。超导相的二流体唯象模型就是在这个基础上于1934年由高特-卡西米尔提出来的[7]。这个模型的基本点是假设:**在超导相中有一些共有化电子变成了高度有序的超导电子**。二流体的意思是指:在 T_C 以下的超导态中共有化电子分为凝聚的和未凝聚的两部分,前者为**超导电子**,后者为**正常电子**。以此为出发点,二流体模型能统一地解释许多超

导电现象。

详细讲来，超导相的二流体模型包含以下三个假设：

(i) 共有化电子(假设总数为 N)可分为两类，一类叫做正常电子，设为 N_n 个；一类叫超导电子，设为 N_s 个 ($N = N_s + N_n$)。由 N_n 个正常电子组成的流体叫做**正常流体**。由 N_s 个超导电子组成的流体叫做**超导电子流体**。平衡时，N_s 和 N_n 都是温度 T 的函数。两种流体占据同一体积，在空间中是互相渗透的，彼此完全独立地运动。

(ii) 正常流体的性质和正常态金属中电子气体的性质相同，可以视为理想气体。它们受振动的晶格散射从而有电阻效应。正常流体的熵不为零。超导相中的超导电子部分不受晶格散射，它们对熵的贡献是零。

(iii) 对超导态引入秩序度 ω (有序参量，简称**序参量**)，ω 可定义为

$$\omega(T) = \frac{N_s(T)}{N} \tag{2-26}$$

$\omega = 0$ 时，$N_s = 0$，这表示所有电子都处于正常流体状态，因而与 $T \geq T_C$ 相应。$\omega = 1$ 时，$N_s = N$，这表示所有电子都凝聚成有一定秩序的超导电子流体，因而对应于 $T = 0\mathrm{K}$。

基于二流体模型的这三点基本假设，下面先导出自由能，然后以此分析超导体的热学性质。我们已经指出，在超导-正常相变前后与晶格有关的一些热学量没有变化，所以在写自由能时只讨论共有化电子的贡献部分。以 $g_n(T)$ 表示二流体中正常电子流体的自由能密度随温度而变的函数，则 $g_n(T)$ 应可采用正常态金属中传导电子对自由能贡献的表达式。由正常态金属电子比热 $c_{en} = \gamma T$ 及热力学公式可有

$$g_n(T) = -\frac{1}{2}\gamma T^2 \tag{2-27}$$[注]

此处选 $g_n(0) = 0$，根据基本假设(iii)，$T = 0\mathrm{K}$ 时所有电子都凝聚为超导电子，所以在二流体模型中超导电子流体的自由能密度应由 $T = 0\mathrm{K}$ 下的高特-卡西米尔公式(2-14a)所决定，即有

$$g_s(0) = -\frac{1}{2}\mu_0 H_0^2 \tag{2-28}$$

(注意，前已选 $g_n(0) = 0$)。对于 $0 < T < T_C$ 情况下的超导态，根据二流体模型的基本假设(i)，(iii)(两种流体共存)及(ii)(超导电子流体对熵无贡献)，这时的自由能自然可由(2-27)及(2-28)按一定权重相加而得

$$g_s(\omega, T) = f_n(1-\omega)g_n(T) + f_s(\omega)g_s(0) \tag{2-29}$$

至于权重函数 $f_n(1-\omega)$ 及 $f_s(\omega)$ 的形式，则应选择得合适，以使二流体模型的计算结果与多数实验相符。高特-卡西米尔假设：

$$f_n(1-\omega) = (1-\omega)^\alpha \tag{2-30}$$
$$f_s(\omega) = \omega$$

其中 α 为待定参数，于是有

$$g_s(\omega, T) = -\frac{1}{2}(1-\omega)^\alpha \gamma T^2 - \frac{1}{2}\mu_0 \omega H_0^2 \tag{2-31}$$

[注] 式中 g 代表每单位体积自由能。若 γ 采用通常使用的单位 mJ/mole·K^2 则这里的 γ 应理解为 γ/v，v 为每克分子的体积。

平衡时应满足 $\left(\frac{\partial g_s}{\partial \omega}\right)_T = 0$,由此可得

$$\alpha(1-\omega)^{\alpha-1} = \frac{\mu_0 H_0^2}{\gamma T^2} \tag{2-32}$$

根据二流体模型基本假设,在 $T = T_C$ 时 $\omega = 0$,于是由(2-32)可得

$$\alpha = \frac{\mu_0 H_0^2}{\gamma T_C^2} \tag{2-33}$$

以此代人(2-32),即有

$$(1-\omega)^{\alpha-1} = \left(\frac{T}{T_C}\right)^{-2} = t^{-2}$$

其中 $t = \frac{T}{T_C}$。因此有

$$\omega = 1 - t^{\frac{2}{1-\alpha}} \tag{2-34}$$

或写为

$$\frac{N_s(T)}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^{\frac{2}{1-\alpha}} \tag{2-35}$$

以(2-34)代人(2-31),利用 $s = -\partial g/\partial T$ 即得

$$s_s = \gamma T_C t^{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \tag{2-36}$$

而由 $c_s = T\frac{\partial s}{\partial T}$ 得

$$c_s = \left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha}\right)\gamma T_C t^{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \tag{2-37}$$

若选 $\alpha = \frac{1}{2}$,则发现二流体模型所得结果与实验基本一致,这时有

$$s_s = \gamma T_C t^3 \tag{2-38}$$

$$c_s = 3\gamma T_C t^3 \tag{2-39}$$

$$\omega(T) = 1 - t^4 \tag{2-40}$$

而

$$\frac{H_0^2}{T_C^2} = \frac{\gamma}{2\mu_0} \tag{2-41}$$

(2-38)和(2-39)式都和实验结果相一致。(2-41)是一个**对应态律**,根据此式,只要超导材料的 H_0, T_C, γ 等三个物理量中有两个为已知,就可求出第三个。不同超导体确实近似服从这一对应态律,而且这一结论也可从进一步的超导微观理论获得证实,只是(2-41)中的系数稍有变动(参见第五章)。

另外,由(2-38)有

$$s_n - s_s = \gamma T - \frac{\gamma T^3}{T_C^2}$$

再应用(2-15)式

$$s_n - s_s = -\mu_0 H_C \frac{dH_C}{dT}$$

积分即得

$$\frac{1}{2}\mu_0 H_C^2 = \gamma\left(\frac{1}{4}\frac{T^4}{T_C^2} - \frac{1}{2}T^2\right) + C \qquad (2\text{-}42)$$

C 为积分常数。以 $T = T_C, H_C = 0$ 代入上式，即有

$$C = \frac{1}{4}\gamma T_C^2 = \frac{1}{2}\mu_0 H_0^2 \qquad (2\text{-}43)$$

这里在得到第二个等号时利用了(2-41)式。以(2-43)代(2-42)，即得

$$H_C = H_0\left[1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^2\right]$$

这正是公式(1-1)。

由此可见，超导态的二流体模型很成功，它从统一的基本假设出发，解释了许多实验现象。在下一章我们将看到，伦敦以二流体模型为基础，发展了超导体电磁理论。

参 考 文 献

[1] W. H. Kessom. Rapp et Disc 4e Congr. Phys. Solvay (1924), 288

[2] A. J. Rutgers. Physica, 1(1934), 1055; ibid, 3 (1936), 999

[3] C. J. Gorter and H. B. G. Casimir. Physica, 1(1934), 306

[4] J. G. Daunt and K. Mendelssohn. Proc. Roy. Soc. A, 160(1937), 127

[5] W. H. Keesom and P. H. Van Laer. Physica, 4(1937), 487

[6] W. H. Keesom and H. K. Onnes. Leiden Comm, 1746(1924)

[7] C. J. Gorter and H. B. G. Casimir. Phys. Z., 35(1934), 963

第三章　超导体电动力学

为研究超导体的电磁性质，建立了超导体电动力学。在二流体模型的基础上1935年伦敦(F. London 和 H. London)[1]首先提出了两个描述超导电流和电磁场关系的方程，它们与麦克斯韦方程一起构成了超导体电动力学的基础，这叫做伦敦理论。伦敦理论成功地解释了迈斯纳效应和零电阻现象，并预言了一些新结果。1950年皮帕尔德(Pippard)[2]对伦敦模型作了一个重要修正，提出了非局域理论，这里很重要的是引入了相干长度概念，使人们对超导电性的认识加深了一步。

第一节　伦 敦 方 程

一、完全导体理论

在伦敦理论之前，1933年贝克尔(Becker)等人把超导体视为**完全导体**(电导率σ趋于无穷的极限)，提出了超导体的电磁理论[3]。在完全导体中质量为m，电荷为e的电子的运动不受阻碍，于是在电场作用下电子将不断被加速，其运动方程为

$$m\dot{\boldsymbol{v}}_s = e\boldsymbol{E} \tag{3-1}$$

我们在字母上方加一个点来表示对时间的微商，本书以后都采用这种表示法。由于电流密度$\boldsymbol{j}_s$(下标s表示超导)可写为

$$\boldsymbol{j}_s = n_s e \boldsymbol{v}_s$$

(n_s为超导电子数密度，即单位体积内电子数)，所以可把(3-1)式写为

$$\dot{\boldsymbol{j}}_s = \frac{n_s e^2}{m}\boldsymbol{E} \tag{3-2}$$

或

$$\frac{\partial \boldsymbol{j}_s}{\partial t} = a\boldsymbol{E} \tag{3-3}$$

其中$a = \frac{n_s e^2}{m}$，$\boldsymbol{j}_s$和$\boldsymbol{E}$都是空间坐标r及时间坐标t的函数。再利用麦克斯韦方程

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} \tag{3-4}$$

对(3-3)式两边取旋度，结合上式即可得

$$\nabla \times \dot{\boldsymbol{j}}_s = -a\dot{\boldsymbol{B}} \tag{3-5}$$

为了和实验比较，我们利用麦克斯韦方程$\nabla \times \boldsymbol{H} = \boldsymbol{j}$及$\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{H}$(参见第一章第五节屏蔽电流模写)得

$$\nabla \times \boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{j}_s \tag{3-6}$$

注意到$\nabla \times \nabla \times \dot{\boldsymbol{B}} = \nabla\nabla \cdot \dot{\boldsymbol{B}} - \nabla^2 \dot{\boldsymbol{B}}$以及$\nabla \cdot \boldsymbol{B} = 0$，由(3-3)、(3-4)及(3-6)可得

$$\nabla^2 \dot{\boldsymbol{B}} = \dot{\boldsymbol{B}}/\lambda^2 \tag{3-7}$$

其中

$$\lambda^2 = \frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \tag{3-8}$$ [注1]

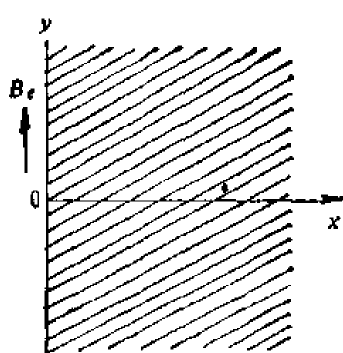


图 3-1　半无限大平板

对于半无限大平板特例(见图 3-1),(3-7)式有如下解:

$$\dot{B}(x) = \dot{B}_e \exp(-x/\lambda)$$

其中 $\dot{B}_e$ 是均匀外磁场磁感应强度随时间的变化率。此解的物理意义是:当深入到样品内部时,$\dot{\boldsymbol{B}}$ 以指数函数形式而衰减;换句话说,在深入到样品内部一个相当的距离后,磁感应强度将趋于一恒定值,不再随时间变化了。劳厄 (Von Laue)[4]曾证明这个性质是方程(3-7)的普遍数学性质。然而迈斯纳实验表明,**超导体内部的磁感应强度不只是恒定**,而是要**恒为零**。由此可见,**不能把超导体和完全导体等同起来。**

二、伦敦假设及超导体电动力学方程

为了解决上述问题从而建立超导体电动力学,伦敦建议,**超导电流总是由局域磁场所决定**。代替完全导体的方程(3-5),**伦敦假设**

$$\nabla \times \boldsymbol{j}_s = -a\boldsymbol{B} \tag{3-9I}$$ [注2]

而保留方程(3-3),即

$$\frac{\partial \boldsymbol{j}_s}{\partial t} = a\boldsymbol{E} \tag{3-9II}$$

其中 $a = n_s e^2/m$。这两个方程就叫**伦敦方程**。第二个方程的意义是:**超导电流的时间变化率由电场决定**。

根据二流体模型,总电流密度 $\boldsymbol{j}$ 应分为超导电流密度 $\boldsymbol{j}_s$ 和正常电流密度 $\boldsymbol{j}_n$ 两部分

$$\boldsymbol{j} = \boldsymbol{j}_s + \boldsymbol{j}_n \tag{3-10}$$

而正常电流密度仍由欧姆定律决定:

$$\boldsymbol{j}_n = \sigma \boldsymbol{E} \tag{3-11}$$

此外还有麦克斯韦方程:

$$\nabla \times \boldsymbol{H} = \boldsymbol{j} + \frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} \tag{3-12}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} \tag{3-13}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{E} = \rho \tag{3-14}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{B} = 0 \tag{3-15}$$

其中 $\boldsymbol{B}$ 和 $\boldsymbol{H}$, $\boldsymbol{D}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 的关系为

$$\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{H} \tag{3-16}$$

[注1] 若采用高斯电磁学单位制,则对应的公式为

$$\lambda^2 = \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}$$

[注2] 在高斯电磁学单位制中对应的公式是 $\nabla \times \boldsymbol{j}_s = -\frac{a}{c}\boldsymbol{B}$

$$D = \varepsilon_0 E \tag{3-17}$$

方程(3-9)—(3-17)一起形成了超导体电动力学的基本方程。

由(3-9I,II),(3-10),(3-11)及(3-13)可以得出

$$\nabla \times \boldsymbol{j} = -a\boldsymbol{B} - \sigma\dot{\boldsymbol{B}} \tag{3-18}$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{j}}{\partial t} = a\boldsymbol{E} + \sigma\dot{\boldsymbol{E}} \tag{3-19}$$

这表示总电流密度和场强之间的关系。由(3-18),(3-19)及麦克斯韦方程可以依次消去 $\boldsymbol{B}$, $\boldsymbol{E}, \boldsymbol{j}, \rho$ 四个量中的任意三个量,从而得到下面的方程

$$\nabla \times \nabla \times \boldsymbol{H} + a\mu_0\boldsymbol{H} + \sigma\mu_0\dot{\boldsymbol{H}} + \varepsilon_0\mu_0\ddot{\boldsymbol{H}} = 0 \tag{3-20}$$

$$\nabla \times \nabla \times \boldsymbol{E} + a\mu_0\boldsymbol{E} + \sigma\mu_0\dot{\boldsymbol{E}} + \varepsilon_0\mu_0\ddot{\boldsymbol{E}} = 0 \tag{3-21}$$

$$\nabla \times \nabla \times \boldsymbol{j} + a\mu_0\boldsymbol{j} + \sigma\mu_0\dot{\boldsymbol{j}} + \varepsilon_0\mu_0\ddot{\boldsymbol{j}} = 0 \tag{3-22}$$

$$a\rho + \sigma\dot{\rho} + \ddot{\rho} = 0 \tag{3-23}$$

利用(3-23)式可以证明,任何可能发生于超导体内的电荷都将在 10^{-13} 秒的时间内衰减为零。所以,对于频率远比 10^{13} 赫兹为小的交变场来说,可将超导体内部的**空间电荷略去**。我们将只把这些方程(3-20)—(3-23)应用于**在超导体内没有空间电荷堆积的情况,即在这些方程中取** $\rho = 0$,并注意:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{E} = 0 \tag{3-14'}$$

$$\nabla \cdot (\boldsymbol{j}_n + \boldsymbol{j}_s) = 0 \tag{3-24}$$

((3-24)为连续方程),则可将方程(3-20)—(3-22)写为

$$\nabla^2 \boldsymbol{H} = \frac{\boldsymbol{H}}{\lambda^2} + \sigma\mu_0\dot{\boldsymbol{H}} + \varepsilon_0\mu_0\ddot{\boldsymbol{H}} \tag{3-25}$$

$$\nabla^2 \boldsymbol{E} = \frac{\boldsymbol{E}}{\lambda^2} + \sigma\mu_0\dot{\boldsymbol{E}} + \varepsilon_0\mu_0\ddot{\boldsymbol{E}} \tag{3-26}$$

$$\nabla^2 \boldsymbol{j} = \frac{\boldsymbol{j}}{\lambda^2} + \sigma\mu_0\dot{\boldsymbol{j}} + \varepsilon_0\mu_0\ddot{\boldsymbol{j}} \tag{3-27}$$

三、稳恒条件下的零电阻现象

现在讨论在稳恒条件下伦敦方程的结果。这时 $\partial \boldsymbol{j}_s/\partial t = 0$,于是由(3-9II)即得出结论:

$$\boldsymbol{E} = 0$$

这就是说,在**稳恒情况下,超导体内无电场**,因而正常电流 $\boldsymbol{j}_n = \sigma\boldsymbol{E} = 0$,这时在超导体内的电流只有由超导电子贡献的超导电流成分 $\boldsymbol{j}_s$,因而表现出无阻性质。

应该注意,在交变场中情况就不同了,此时 $\partial \boldsymbol{j}_s/\partial t \neq 0$,从而 $\boldsymbol{E} \neq 0$,因此 $\boldsymbol{j}_n \neq 0$。于是超导体应呈现出正常金属所具有的一些性质:具有电阻,能吸收电磁波等。下面我们估计一下在频率为 ω 的交变场中 $\boldsymbol{j}_s, \boldsymbol{j}_n$ 两种电流成分的比。利用 $\frac{\partial j_s}{\partial t} = a\boldsymbol{E}$ 易于看出,在频率为 ω 的交变场中 $\boldsymbol{j}_s \sim \frac{a}{\omega}\boldsymbol{E}$,而根据欧姆定律有 $\boldsymbol{j}_n = \sigma\boldsymbol{E}$,所以有:

$$|\boldsymbol{j}_s| : |\boldsymbol{j}_n| = 1 : \omega\sigma/a$$

因此,对于频率 $\omega \ll \frac{a}{\sigma} \sim 10^{12}$ 秒$^{-1}$ 的交变场来说(似稳情况),正常电流成分比超导电流成分小得多,这时超导体仍基本上呈现无阻性质。

四、对迈斯纳效应的解释,穿透深度

在稳恒(或似稳)条件下,方程(3-25)化为

$$\nabla^2 \boldsymbol{H} = \frac{\boldsymbol{H}}{\lambda^2}$$

或写为

$$\nabla^2 \boldsymbol{B} = \frac{\boldsymbol{B}}{\lambda^2} \tag{3-28}$$

用这个方程讨论前已谈到的无限大平板特例(图 3-1),易于看出,这时的解为

$$B(x) = B_s \exp(-x/\lambda)$$

其中 B_s 是平板表面处的磁场。$B(x)$函数表明,当 $x \gg \lambda$ 时,$B(x)$趋于零。数值估计出 λ 的**数量级为 10^{-6}cm**。于是伦敦方程预言,**只有在超导体表面附近约 10^{-6}cm 的薄层内有不为零的磁场**,这称为**穿透层**,**λ 称为穿透深度**。对于大样品(其线度 $d \gg \lambda$) 来说,可以将这穿透层略去。在这个近似下可以说:超导体内各处的磁感应强度都是零,这就是迈斯纳效应。

五、用磁场矢势表示的伦敦方程

引入磁场矢势 $\boldsymbol{A}$

$$\boldsymbol{B} = \nabla \times \boldsymbol{A} \tag{3-29}$$

可将伦敦方程写为另一形式。伦敦选择矢势 $\boldsymbol{A}$ 满足下列附加条件:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{A} = 0 \tag{3-30}$$

$$A_n = 0 \tag{3-31}$$

这里 A_n 表示 $\boldsymbol{A}$ 在超导体表面上的法线分量。如果原来的磁矢势 $\boldsymbol{A}'$ 不满足这些条件,那么可经由规范变换定出一个新的磁矢势 $\boldsymbol{A}$,使之满足(3-30)及(3-31)。事实上是引入**规范变换**

$$\boldsymbol{A}' = \boldsymbol{A} + \nabla\phi \tag{3-32}$$

其中 ϕ 为空间坐标的任意连续可微函数,它是在整个空间中定义的单值函数。如果要求 $\boldsymbol{A}'$ 和 $\boldsymbol{A}$ 都满足(3-30),那么,ϕ 必须满足下述方程

$$\nabla^2\phi = 0 \tag{3-33}$$

另外,若再要求 $A_n = 0$,则由(3-32)有

$$A'_n = \frac{\partial\phi}{\partial n} \tag{3-34}$$

满足条件(3-33)及(3-34)的解可确定在一个任意的相加常数之内。因此,对于给定的场 $\boldsymbol{B}$,就由(3-29),(3-30),(3-31)确定了矢势 $\boldsymbol{A}$,伦敦称之为**标准矢势**(伦敦规范)。

利用(3-29),可将伦敦方程 $\nabla \times \boldsymbol{j}_s = -a\boldsymbol{B}$ 写为

$$\nabla \times \boldsymbol{j}_s = -a\nabla \times \boldsymbol{A}$$

其中 $\boldsymbol{A}$ 采用上述伦敦规范。对于孤立的单连通超导体表面,与超导体表面垂直的电流分量 i_n 应为零,于是将上式积分,可得

$$\boldsymbol{j}_s = -a\boldsymbol{A} \tag{3-35}$$

这就是用**磁场矢势表示的伦敦方程。**

我们再讨论一下方程

$$\nabla\times\boldsymbol{j}_s = -a\boldsymbol{B} \tag{3-9I}$$

和方程

$$\nabla\times\dot{\boldsymbol{j}}_s = -a\dot{\boldsymbol{B}} \tag{3-5}$$

的差异。利用矢量恒等式 $\nabla\times\nabla\times\boldsymbol{B} = \nabla\nabla\cdot\boldsymbol{B} - \nabla\cdot\nabla\boldsymbol{B}$ 及麦克斯韦方程 $\nabla\times\boldsymbol{B} = \mu_0\boldsymbol{j}$(这里略去了位移电流),可得

$$\nabla^2\boldsymbol{B} = -\mu_0\nabla\times\boldsymbol{j}$$

在稳恒(或似稳)条件下 $\boldsymbol{j}\simeq\boldsymbol{j}_s$,于是上式化为

$$\nabla^2\boldsymbol{B} = \boldsymbol{B}/\lambda^2 \tag{1}$$

这里利用了(3-9I)。(1)式正是(3-28),而我们已然看到,由此即可证明存在迈斯纳效应。

但是,如果不假设 (3-9I) 而用完全导体的结果(3-5)式,那么,我们只能得到(3-7)式:

$$\nabla^2\dot{\boldsymbol{B}} = \dot{\boldsymbol{B}}/\lambda^2$$

对时间积分,即有

$$\nabla^2(\boldsymbol{B}-\boldsymbol{B}_0) = (\boldsymbol{B}-\boldsymbol{B}_0)/\lambda^2 \tag{2}$$

其中 $\boldsymbol{B}_0$ 为任意场(即当完全导体失去电阻时,在其体内呈现的场)。比较(1)及(2)两式,可以看到,伦敦假设的(1)式**相当于使(2)式中 $\boldsymbol{B}_0$ 恒为零。**

另外,我们已经看到,伦敦两方程分别描述了零电阻现象及迈斯纳效应。这里应进一步指出,伦敦方程是把这两个效应作为互相独立的效应来反映的。首先,在本节第一部分我们已看到,第一个伦敦方程(3-3)只能导致上面刚讲过的方程(2),而不能导致反映迈斯纳效应的方程(1),因此(3-9I)是独立于(3-9II)的另一假设。反过来,如果我们从

$$\nabla\times\boldsymbol{j}_s = -a\boldsymbol{B} \tag{3-9I}$$

$$\nabla\times\boldsymbol{E} = -\dot{\boldsymbol{B}}$$

出发,便很易看出可有

$$\nabla\times\left(\boldsymbol{E}-\frac{1}{a}\dot{\boldsymbol{j}}_s\right) = 0$$

而这将导致

$$\boldsymbol{E}-\frac{1}{a}\dot{\boldsymbol{j}}_s = \nabla\phi \tag{3}$$

其中 ϕ 为任意标量函数。于是我们看到

$$\dot{\boldsymbol{j}}_s = a\boldsymbol{E} \tag{3-9II}$$

是比(3)式更强的要求,即假设了 $\nabla\phi = 0$

第二节　超导平板

作为超导体电动力学的简单应用,本节讲一下超导平板内的磁场和电流分布。先讨论在外加均匀磁场 $\boldsymbol{B}_e$ 中的超导平板。

如图 3-2 所示,一超导平板厚度为 $2d$,长宽都比 $2d$ 大得多。我们近似地把长和宽视为无穷大。取坐标轴 xyz 如图所示,原点 0 在板厚的中心。设外加磁场为

$$\boldsymbol{B}_e = (0, B_e, 0)。$$

考虑到系统及外磁场的对称性，超导平板内的磁感应强度 $\boldsymbol{B}$ 应为

$$\boldsymbol{B} = (0, B(z), 0)$$

图 3-2　超导平板

于是方程(3-28)简化为

$$\frac{d^2B}{dz^2} = \frac{1}{\lambda^2} B(z) \tag{3-36}$$

边界条件为

$$B(-d) = B(+d) = B_e \tag{3-37}$$

设 $B(z) = e^{\alpha z}$。如果要它满足 (3-36)，则要求 $\alpha = \pm 1/\lambda$。所以(3-36)的一般解为

$$B(z) = Ae^{z/\lambda} + Be^{-z/\lambda} \tag{3-38}$$

其中 A, B 由边界条件(3-37)确定，即:

$$Ae^{-d/\lambda} + Be^{d/\lambda} = B_e$$

$$Ae^{+d/\lambda} + Be^{-d/\lambda} = B_e$$

由此求得

$$A = B = B_e/2\mathrm{ch}\left(\frac{d}{\lambda}\right)$$

以此代入(3-38)，即得

$$B(z) = B_e \frac{\mathrm{ch}(z/\lambda)}{\mathrm{ch}(d/\lambda)} \tag{3-39}$$

利用 $\nabla \times \boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{j}_s$，在现在的情况下即有

$$j_s(z) = -\frac{1}{\mu_0}\frac{dB}{dz} = -\frac{B_e}{\mu_0\lambda}\frac{\mathrm{sh}(z/\lambda)}{\mathrm{ch}(d/\lambda)} \tag{3-40}$$

$\boldsymbol{j}_s(z)$的方向沿 x 轴。

对于大样品(即超导平板厚度 $2d \gg 2\lambda$ 时)上面的解可化为

$$B(z) \simeq \begin{cases} B_e e^{-(d-z)/\lambda}, & z > 0 \\ B_e e^{-(d+z)/\lambda}, & z < 0 \end{cases} \tag{3-39'}$$

$$j_s(z) \simeq \begin{cases} -\dfrac{B_e}{\mu_0\lambda} e^{-(d-z)/\lambda}, & z > 0 \\ +\dfrac{B_e}{\mu_0\lambda} e^{-(d+z)/\lambda}, & z < 0 \end{cases} \tag{3-40'}$$

超导平板内磁感应强度的方向及超导电流密度的方向如图 3-3 所示。图 3-4 则表示当深入到超导平板内部时磁感应强度指数衰减的情况。（电流密度显然也作类似的衰减。）从(3-39')及(3-40')可以看出，在 $d - |z| = \lambda$ 处，$\boldsymbol{B}(z)$ 及 $\boldsymbol{j}_s(z)$ 均下降至它们在表面的值(B_e 及 $B_e/\mu_0\lambda$)的 $1/e \approx 0.37$，λ 叫穿透深度，它的数量级约 10^{-6}cm。

我们看到，超导电流 $\boldsymbol{j}_s$ 在超导体内产生的磁场和外磁场方向是相反的。正是由于在穿透层中的超导电流在超导体内产生的磁场抵消了外磁场，因而在超导体内磁感应强度为零。换句话说，表面超导电流 $\boldsymbol{j}_s$ 对外磁场的屏蔽是产生迈斯纳效应的原因。

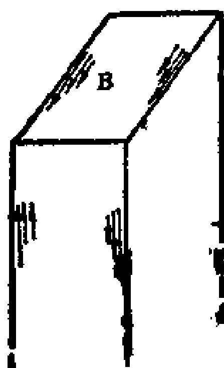


图 3-3 超导平板内的电流密度及磁感应强度方向

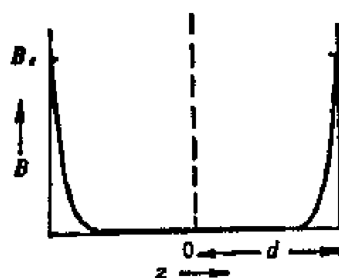


图 3-4 厚度$2d(d\gg\lambda)$的平板的B随垂直于表面距离的变化

第三节 超导球体

现在讨论置于外加均匀磁场 $\boldsymbol{B}_e$ 中半径为R的超导球体。在离球很远处磁场是均匀的，且等于 B_e，但在超导球体附近，由于超导球的超导电流的影响，磁场当然不再是均匀的。

在超导球内 $(r\leqslant R)$，电流由下式决定(参见(3-22)式)

$$\nabla\times\nabla\times\boldsymbol{j}=-\beta^2\boldsymbol{j}\tag{3-41}$$

其中 $\beta^2=a\mu_0=1/\lambda^2$。考虑到系统及外场的对称性，显然有 $j_\theta=0, j_r=0$，而

$$j_\phi=f(r)\sin\theta\tag{3-42}$$

采用球极坐标系计算(3-41)式左边的旋度，则由(3-41)式得 $f(r)$ 应满足的方程

$$f''+\frac{2}{r}f'-\left(\frac{2}{r^2}+\beta^2\right)f=0\tag{3-43}$$

其中 $f'=\frac{df}{dr}$。这个方程的普遍解为

$$f=\frac{A}{r^2}[\mathrm{Sinh}(\beta r)-\beta r\mathrm{Cosh}(\beta r)]+\frac{B}{r^2}[\mathrm{Cosh}(\beta r)-\beta r\mathrm{Sinh}(\beta r)]。$$

这里A和B为积分常数。易于看出，当 $r\to 0$ 时，上式中第二项趋于无穷大。为了得到在球心的有限解，需令 $B=0$，因此我们需要的解为

$$j_\phi=\frac{A}{r^2}[\mathrm{Sinh}(\beta r)-\beta r\mathrm{Cosh}(\beta r)]\sin\theta\tag{3-44}$$

利用伦敦方程 $\nabla\times\boldsymbol{j}=-a\boldsymbol{B}=-\frac{\beta^2}{\mu_0}\boldsymbol{B}$，可以由电流密度求 $r\leqslant R$ 的磁场：

$$B_r=-\frac{2\mu_0A}{\beta^2r^3}[\mathrm{Sinh}(\beta r)-(\beta r)\mathrm{Cosh}(\beta r)]\cos\theta$$

$$B_\theta=\frac{\mu_0A}{\beta^2r^3}[-(1+\beta^2r^2)\mathrm{Sinh}(\beta r)+\beta r\mathrm{Cosh}(\beta r)]\sin\theta\tag{3-45}$$

$$B_\phi=0$$

现在求超导球体外的磁场。在球外（$r > R$）我们有静磁麦克斯韦方程

$$\nabla \cdot \boldsymbol{B} = 0$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{H} = 0$$

可以认为，球外的场是下述两部分场的叠加：外加均匀磁场 $\boldsymbol{B}_e$ 及总磁矩为 M 的球在球外产生的磁偶极场，即

$$B_r = \left(B_e + \frac{1}{4\pi}\frac{2M}{r^3}\right)\cos\theta$$

$$B_\theta = \left(-B_e + \frac{1}{4\pi}\frac{M}{r^3}\right)\sin\theta \quad (r \geqslant R) \tag{3-46}$$

$$B_\phi = 0$$

(3-45)和(3-46)中出现的常数 A 及 M 由 $r = R$ 处的边界条件确定。在 $r = R$ 处要求 B_r 及 B_θ 连续，经过详细演算即得

$$\mu_0 A = \frac{2}{3} B_e \frac{R}{\mathrm{Sinh}(\beta R)} \tag{3-47}$$

$$M = -2\pi B_e R^3 \left(1 - \frac{3}{\beta R}\mathrm{Coth}(\beta R) + \frac{3}{\beta^2 R^2}\right)$$

(3-45)～(3-47)就是超导球体内外的磁场分布。图 3-5 定性画出了在赤道平面内的磁场 B_θ，我们再一次看到，磁场只穿透到超导球体内约 $\beta^{-1} = \lambda$ 的距离，大于这距离的磁场实际为零。

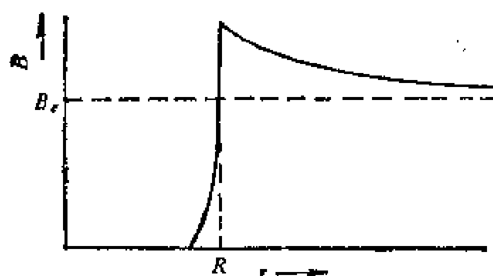


图 3-5　超导球体赤道平面的磁场 B_θ

对于球半径远比穿透深度 $\lambda(=\beta^{-1})$ 为大的超导球体来说，$\beta R \gg 1$，这时球的磁矩近似为

$$M = -2\pi B_e R^3 \left(1 - \frac{3}{\beta R} + \frac{3}{\beta^2 R^2} + \cdots\right)$$

$$\simeq -2\pi B_e (R - \beta^{-1})^3 \quad (\beta R \gg 1) \tag{3-47a}$$

不难看出，这正是半径为 $R - \beta^{-1}$ 的理想抗磁球体所应具有的总磁矩，而其磁化强度为 $-(3/2)B_e$。

对于小样品，即 $R \ll \lambda$ 的小球体，可以将(3-47)的 M 公式展为 βR 的级数，于是得

$$M = -2\pi B_e R^3 \left(\frac{\beta^2 R^2}{15} - \frac{2}{315}\beta^4 R^4 + \cdots\right) \quad (\beta R \ll 1) \tag{3-47b}$$

我们看到，当 $\beta R \ll 1$ 时，这超导球体所表现出的抗磁性很小。

第四节　从正常导体流入超导体的电流分布

本节主要通过一个具体特例说明求解从正常导体流入超导体的电流分布问题。我们讨论一厚度为 $2d$ 的无穷大平板，取坐标如图 3-6。设 $|z| < b$ 的部分为超导体，而 $|z| > b$ 的部分为正常导体。假设电流在 x 方向没有分量，这是一个二维问题。

在第一节我们已然证明，在稳恒条件下超导体内部无电场，所以其表面必是等位面。由此可见，在超导体之外的电力线及电流线（$\boldsymbol{j} = \sigma \boldsymbol{E}$）必然与正常导体和超导体的接触面垂直，且因 $\nabla \times \boldsymbol{E} = 0$，电流沿接触面的分布是均匀的，如图 3-6 所示。

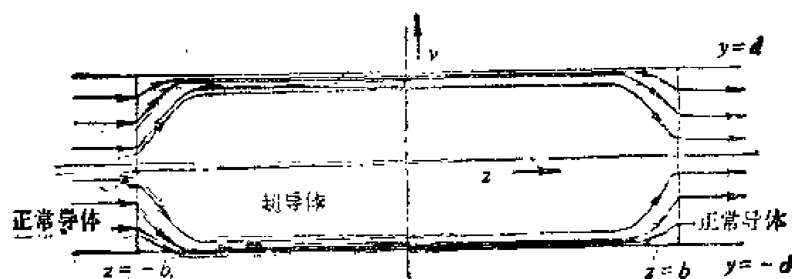


图 3-6 从正常导体流入超导体的电流分布(厚度为 2d 的无穷大平板例)

超导体表面的边界条件是

$$j_z = J, \quad |z| = b, \quad |y| \leqslant d \tag{3-48}$$

$$j_y = 0, \quad |z| \leqslant b, \quad |y| = d \tag{3-49}$$

而 j_z 和 j_y 满足下列微分方程(参见(3-27)式)

$$\nabla^2 j_y = \beta^2 j_y \tag{3-50}$$

$$\nabla^2 j_z = \beta^2 j_z \tag{3-51}$$

其中 $\beta^2 = 1/\lambda^2$,连续方程为

$$\frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} = 0 \tag{3-52}$$

先求 j_y,用分离变数法可得方程(3-50)的如下形式的特解

$$\left.\begin{matrix}\sin(\alpha y)\\ \cos(\alpha y)\end{matrix}\right\} e^{\pm z\sqrt{\beta^2+\alpha^2}}$$

其中 α 为任意常数。由于本问题的对称性,应有 $j_y(-y) = -j_y(y)$,所以我们只能取具有因子 $\sin(\alpha y)$ 的解。另一方面,由边界条件(3-49),要求当 $y = \pm d$ 时,$j_y = 0$,这只有当

$$\alpha = \frac{\pi k}{d} \qquad k = 1, 2, 3, \cdots$$

时才满足。由于微分方程是线性的,由线性叠加,我们得到方程(3-50)满足边界条件(3-49)的一般解为

$$j_y = \sum_{k=1}^{\infty} \sin(\pi k y/d)[A_{k+} e^{z\sqrt{\beta^2+(\pi k/d)^2}} + A_{k-} e^{-z\sqrt{\beta^2+(\pi k/d)^2}}]$$

再根据问题的对称性,应有 $j_y(-z) = -j_y(z)$,由此可知 $A_{k+} = -A_{k-}$。于是 j_y 的解可写为

$$j_y = \sum_{k=1}^{\infty} A_k \sin(\pi k y/d) \text{Sinh}(\sqrt{\beta^2 + (\pi k/d)^2}\, z) \tag{3-53}$$

其中 $A_k = 2A_{k+} = 2A_{k-}$ 将由边界条件(3-48)决定。

微分(3-53),并以结果代入(3-52),经对 z 积分积得

$$j_z = -\pi \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k A_k}{\sqrt{(\beta d)^2 + (\pi k)^2}} \cos(\pi k y/d) \text{Cosh}\left(\sqrt{\beta^2 + \left(\frac{\pi k}{d}\right)^2}\, z\right) + f(y)$$

其中 $f(y)$ 是方程(3-51)的解,与 z 无关,但根据对称性应有 $f(y) = f(-y)$。由此可见,应有

$$f(y) = A\text{Cosh}(\beta y) \tag{3-54}$$

边界条件(3-48)要求

$$J - A\text{Cosh}(\beta y) = -\pi \sum_{k=1}^{\infty} \frac{kA_k}{\sqrt{(\beta d)^2 + (\pi k)^2}} \times \text{Cosh}\left(b\sqrt{\beta^2 + \left(\frac{\pi k}{d}\right)^2}\right)\cos\left(\frac{\pi k y}{d}\right) \tag{3-55}$$

对变数 y 来说，(3-55)的右方是没有常数项的傅里叶级数。这表明，它所代表的函数沿 y 从 $-d$ 到 $+d$ 积分时应为零。因此，方程(3-55)的左方必然满足

$$\int_{-d}^{+d} [J - A\text{Cosh}(\beta y)]dy = 0$$

由此即定出 A:

$$A = J\frac{\beta d}{\text{Sinh}(\beta d)} \tag{3-56}$$

现在可以定出(3-55)中的各傅里叶系数

$$A_k = -2J\frac{(-1)^k}{\pi k}\frac{(\beta d)^2}{\sqrt{(\beta d)^2 + (\pi k)^2}\,\text{Cosh}(b\sqrt{\beta^2 + (\pi k/d)^2})}$$

$$k = 1, 2, 3\cdots \tag{3-57}$$

最后得出本问题的解为

$$j_y = -2J\sum_{k=1}^{\infty}\frac{(-1)^k}{\pi k}\frac{(\beta d)^2}{\sqrt{(\beta d)^2 + (\pi k)^2}} \times \sin(\pi k y/d)\frac{\text{Sinh}(z\sqrt{\beta^2 + (\pi k/d)^2})}{\text{Cosh}(b\sqrt{\beta^2 + (\pi k/d)^2})} \tag{3-58}$$

$$j_z = J\left\{\frac{\beta d}{\text{Sinh}(\beta d)}\text{Cosh}(\beta y) + 2\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^k \times \frac{(\beta d)^2}{(\beta d)^2 + (\pi k)^2}\cos\left(\frac{\pi k y}{d}\right) \times \frac{\text{Cosh}\left(z\sqrt{\beta^2 + \left(\frac{\pi k}{d}\right)^2}\right)}{\text{Cosh}\left(b\sqrt{\beta^2 + \left(\frac{\pi k}{d}\right)^2}\right)}\right. \tag{3-59}$$

不难看出，在远离接触面的超导体内 ($b - |z| \gg \beta^{-1}$) 近似地有

$$j_y \simeq 0$$

$$j_z \simeq \frac{\beta d}{\text{Sinh}(\beta d)}\text{Cosh}(\beta y)$$

电流进入超导体前后 j_y 不连续。电流在接触面附近超导体一侧 $\lambda = \beta^{-1}$ 的深度内走向 $y = \pm d$ 的表面，然后分布于 $y = \pm d$ 表面深度为 λ 的穿透层内沿 z 方向流动，如图 3-6 所示。

在半径为 a，长为 $2b$ 的圆柱超导线内的电流分布与上例很相似。用类似的方法可解得

$$j_r = -\frac{J}{4}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{(\beta a)^2}{\xi_k\sqrt{(\beta a)^2 + \xi_k^2}} \times \frac{I_1(\xi_k r/a)}{I_0(\xi_k)}\frac{\text{Sinh}(z\sqrt{\beta^2 + (\xi_k/a)^2})}{\text{Cosh}(b\sqrt{\beta^2 + (\xi_k/a)^2})} \tag{3-60}$$

$$j_\theta = \frac{J}{2}\left\{\frac{i\beta a}{I_1(i\beta a)} I_0(i\beta r) - \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{(\beta a)^2}{(\beta a)^2+\xi_k^2}\frac{I_0(\xi_k r/a)}{I_0(\xi_k)}\right.$$
$$\left.\times\frac{\operatorname{Cosh}(z\sqrt{\beta^2+(\xi_k/a)^2})}{\operatorname{Cosh}(b\sqrt{\beta^2+(\xi_k/a)^2})}\right\} \tag{3-61}$$

其中 I_0 和 I_1 分别是指数为 0 和 1 的贝塞尔函数。ξ_k 是函数 I_1 的根:

$$I_1(\xi_k) = 0$$

有专门的数学表可查找此根。例如 $\xi_1 = 3.83$，$\xi_2 = 7.02$，$\xi_3 = 10.2$ 等;对于大 k，有 $\xi_k \simeq \pi k$。

第五节 穿透深度

伦敦理论预言有穿透深度,但从实验上测量穿透深度则很困难。这是因为穿透深度很小,只有 10^{-5} 厘米左右,因而对一般大小的样品来说,磁场穿透的效应很小,需要用很精确的测量才能在大的样品中确定它。历史上测量穿透深度的工作主要是从两方面进行的，一是在小样品(其线度 $\lesssim\lambda$) 上测量,一是在大样品上想办法去测量其穿透深度。作为前一方面工作的典型,我们将着重谈一下舒恩伯格 (Shoenberg) 等人的实验工作[5,6];而在大样品上的测量,我们将对 1940 年卡西米尔[7]建议的方法作一扼要叙述。

舒恩伯格首先从实验上非常直接而清楚地证实了穿透深度的存在。他测量的样品是由大量水银颗粒组成。通过对其磁化率的测量,他不仅证实了磁场的穿透,而且表明穿透深度是温度的函数。当颗粒线度减小时,测量其磁性质的困难在于：随着样品体积的减小,要测量的磁矩也减小了。舒恩伯格用以克服这困难的办法是制备由大量颗粒所组成的复合样品；要使各颗粒间的距离较大,以使它们之间的相互作用很小,并要尽可能使各颗粒彼此相似。

舒恩伯格在分析其实验结果时,假设各小颗粒是球形。由于各颗粒很小,只取(3-47b)式中的第一项即得:

$$M = -\frac{2\pi R^5}{15\lambda^2}B,$$

值得注意的是,这时每一颗粒的磁矩与 λ^2 成反比。对一单位体积中所有粒子的磁矩求和，即得磁化率为

$$\chi = -\frac{2\pi}{15\lambda^2}\sum_i R_i^5$$

这里$\sum_i$ 表示对单位体积中诸粒子求和。若设想所有颗粒结合而成若干大些的球,那么球的磁矩应该用 (3-47a) 式

$$M \simeq -2\pi B_c R^3$$

相应的磁化率 χ_∞ 为

$$\chi_\infty = -2\pi\sum_i R_i^3$$

于是有

$$\frac{\chi}{\chi_\infty} = \frac{\overline{R}^2}{15\lambda^2} \tag{3-62}$$

其中 $\overline{R}^2 = \sum R_i^5/\sum R_i^3$。在舒恩伯格的一些实验中估计 $\overline{R}^2$ 小于 $0.15\lambda^2$，颗粒直径在 10^{-5} 厘

米到 10^{-6} 厘米之间。图 3-7 是水银的一个典型实验结果，它表明 χ/χ_∞ 是温度的函数，这个函数的经验公式为

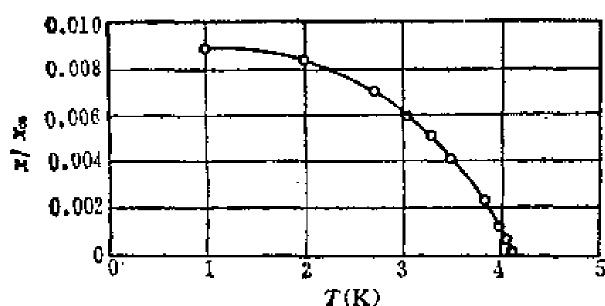


图 3-7　$T(K)$ 下水银的 χ/χ_∞ 随温度的变化曲线

$$\frac{\chi}{\chi_\infty}=0.009\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right] \quad (3\text{-}63)$$

而由 (3-62) 可得

$$\lambda^2=\frac{7.4\bar{R}^2}{1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^4} \quad (3\text{-}64)$$

应该注意，在温度接近 T_C 时，上式表明 $\lambda\propto(T_C-T)^{-\frac{1}{2}}$。图 3-8 表示了水银的 λ 随温度的变化，只要 $\bar{R}^2$ 值尚未确定，所能给出的只是在两个温度下穿透深度的比值 $\lambda(T)/\lambda(T_0)$。

为了进一步得到穿透深度的绝对值，舒恩伯格等后来又测量了水银圆柱的磁化率[6]。圆柱半径 $R\simeq 10^{-3}$ 厘米($\gg\lambda$)，外加磁场与圆柱轴平行。如果把半径 $R\gg\lambda$ 的圆柱体视为半径是 $R-\lambda$ 的、有完全抗磁性的圆柱体，那么不难理解，在纵场中它的每单位长度总磁矩为

$$M\simeq-\mu_0H_e\pi(R-\lambda)^2$$

由此可有：

$$\frac{M(T)-M(T_0)}{M(T_0)}=\frac{2[\lambda(T)-\lambda(T_0)]}{R} \quad (3\text{-}65)$$

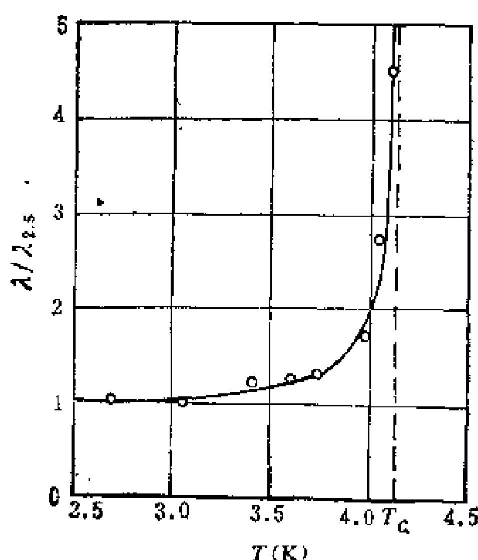


图 3-8　$T(K)$ 下水银穿透深度曲线

舒恩伯格等采用的复合系统是由约 100 根直径约为 10^{-3} 厘米的水银丝组成的。他们能从一定精确度(~5%)测出 $[M(T)-M(T_0)]/M(T_0)$，从而由(3-65) 式得到 $\lambda(T)-\lambda(T_0)$。但是前述舒恩伯格原来在水银颗粒上的实验可以确定 $\lambda(T)/\lambda(T_0)$。把这两种实验工作结合起来，就可测定 $\lambda(T)$ 及 $\lambda(T_0)$，即得到了穿透深度的绝对值。他们测得在 $T=0K$ 下的水银穿透深度 $\lambda_0=7.6\times10^{-6}$ 厘米。于是从(3-64)得：

$$\lambda=\frac{7.6\times10^{-6}}{\sqrt{1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^4}}\text{ 厘米} \quad (3\text{-}66)$$

舒恩伯格所发展的**方法**，其优点是**非常清晰地证明了穿透深度的存在**，但是这方法在测量精确度上有限，而且尚需讨论小样品和大样品的穿透规律是否一致的问题。卡西米尔 1940 年建议了一个用大样品测量其穿透深度的方法[7]。取一个圆柱形超导体，设其半径为 $R(\gg\lambda)$。如果圆柱体的长度比 R 大得多，则可近似地将它看成是无限长的。在超导体上绕两个线圈(图 3-9)。假设初级线圈是无限长和无限密的，每米有 n 匝，次级线圈的总匝数为 N。两个线圈之间的互感 $\mathscr{M}$ 由下式决定

$$\mathscr{M}(T)=2\pi R\mu_0(D+\lambda(T))nN \quad (3\text{-}67)$$

其中 D 是初级线圈和超导体间的间隙距离。卡西米尔试图用这方法测量 λ_0。但线圈变形所引

起的次级效应造成实验上的困难。舒恩伯格等人设法避免了这种误差来源，以精确测定$\lambda(T)-\lambda(T_0)$[8,9]；其后在这方向上的工作见文献[10-12]。

最后我们指出，由实验所确立的(3-66)式是与二流体模型及伦敦理论相符的。本章第一节的伦敦理论指出

$$\lambda^2=\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}$$

由二流体唯象模型得到的公式(2-26)及(2-40)有：

$$n_s(T)=n_s(0)\left(1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right)$$

结合这两式，即有

$$\lambda=\frac{\lambda_0}{\sqrt{1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^4}} \tag{3-68}$$

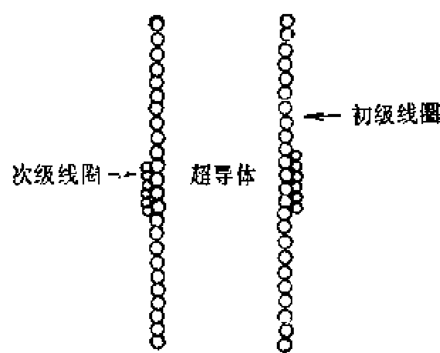


图 3-9 卡西米尔建议的测穿透深度的示意图

而

$$\lambda_0=\sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s(0)e^2}} \tag{3-69}$$

λ_0是 $T=0K$ 时的穿透深度。因此，实验工作完全肯定了伦敦理论。

第六节 皮帕尔德非局域理论(一)——相干范围概念

伦敦的超导体电动力学虽然得到很大成功，但在一些方面还是表现出有矛盾，本节及下节特别讲一下皮帕尔德的两个重要实验，它们揭示出矛盾的本质所在，从而发展了伦敦理论，形成了皮帕尔德非局域理论。

1950 年皮帕尔德使用微波技术（波长约 3.2 cm），研究了在超导锡中穿透深度随外加磁场强度的变化[13]。圆柱形样品形成了 3cm 共振器的一部分，对样品加上横向稳恒磁场。任何在穿透深度上的变化都可由共振频率的移动显示出来。图 3-10 表示了它的实验结果。图中纵坐标是当外加稳恒磁场的强度从零到临界磁场时，穿透深度变化的百分比（$\Delta\lambda/\lambda$，其中 λ 表示在零场下的穿透深度），图中横坐标是温度。

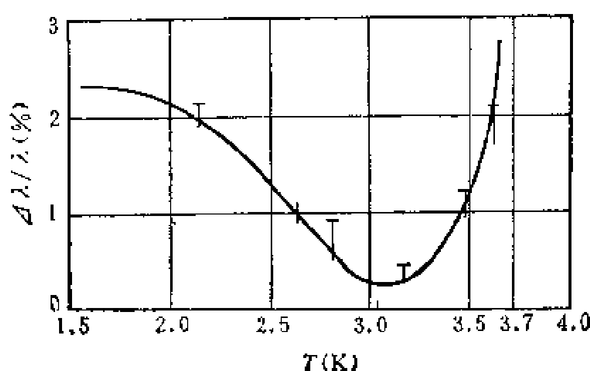


图 3-10 锡的$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$随 T 变化的曲线

皮帕尔德特别对图 3-10 中从 3.0K 到 T_C 之间的一段 λ 随磁场的变化作了分析。注意，这是在靠近 T_C 的温度范围内，在这范围内 λ 随温度的变化也是显著的。皮帕尔德指出，穿透深度这种随温度的变化必然伴随着熵随场的变化 Δs。事实上，根据热力学关系式有

$$\left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T=\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \tag{3-70}$$

其中M表示样品的磁矩，对于圆柱形样品，假设退磁因子为零，则体积为 V，表面积为A的样品

在磁场H中的总磁矩为

$$M = -\mu_0 H(V - \lambda A)$$

略去微小的热膨胀效应，由(3-70)即有

$$\left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T = \mu_0 AH\left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_H \tag{3-71}$$

皮帕尔德指出，实验结果表明，若认为这公式中的λ与H无关，不会造成很大误差，所以把(3-68)式代入(3-71)式再积分，最后得

$$s(H_c) - s(0) = \mu_0 \frac{vH_c^2}{T_C}\frac{t^3}{1-t^4} \tag{3-72}$$

其中 $v = \lambda A$ 表示穿透层的体积，$t = \frac{T}{T_C}$。(3-72)式表示当超导体磁化时由于磁场作用于超导体电子系统的应力所造成的熵变。若假设这是在表面穿透层内发生的，则**熵密度**的变化为

$$\Delta s(H_c) = \mu_0 \frac{H_c^2}{T_C}\frac{t^3}{1-t^4} \tag{3-73}$$

在临界场H_C时这可化为

$$\Delta s_1 = \mu_0 \frac{H_0^2}{T_C}\frac{t^3(1-t^2)}{1+t^2} \tag{3-74}$$

其中 $\Delta s_1 = \Delta s(H_C)$，而 $H_C = H_0(1-t^2)$。

为了对Δs_1的大小有一了解，可将它与下述熵密度变化作一比较：

$$\Delta s_2 = 2\frac{\mu_0 H_0^2}{T_C}t(1-t^2), \tag{3-75}$$

这是在零场时，同一温度下超导相和正常相的熵密度变化(见(2-15)式)。由此有

$$\frac{\Delta s_1}{\Delta s_2} = \frac{1}{2}\frac{t^2}{1+t^2} \tag{3-76}$$

当T靠近T_C时，$t\sim 1$，于是

$$\frac{\Delta s_1}{\Delta s_2} \sim \frac{1}{4}$$

这就是说，这时在表面穿透层内的熵密度变化达到两相间熵密度之差的四分之一。注意，此时穿透深度的变化只是百分之一的数量级。看来这是不可信的，即很难认为这个实验结果（指$\Delta\lambda/\lambda \sim 1$—$3\%$，见图3-10)会表明伴随着如此大的熵密度变化。

皮帕尔德认为，上述困难可以解决如下。总熵的变化是由热力学公式(3-70)确定的，但磁场所引起的这种熵的变化并不限于分布在穿透层内，而是分布在**表面附近某种更厚些的层内**。皮帕尔德认为，这个厚度是由超导电子**相干范围**决定的，他提出，在二流体模型中的**序参量只有在一个新长度ξ的距离上才变化**，即

$$\left|\frac{\nabla\omega}{\omega}\right| < \xi^{-1}$$

使外场下的超导体吉布斯自由能为极小，由此皮帕尔德利用他的实验结果$\Delta\lambda/\lambda$估计得出**纯超导体的 $\xi \approx 10^{-4}$cm**。皮帕尔德假设这就是**超导电子相关联的距离**，本质上即超导电子**波函数的空间范围**，正因为这样，他把ξ叫作**相干长度**，并提出[14]

$$\xi_0 = a\frac{\hbar v_F}{kT_c} \tag{3-77}$$

其中 v_F 为费米速度，a 是由实验观察的穿透深度来调整的，皮帕尔德把它定为 0.15。应该强调，10^{-4}cm 这一大小与第五章中讲的小样品(其线度$\lesssim\lambda$) 大小相比是大得多的，而已经知道在线度远比穿透深度为小的样品中仍具有超导电性，所以**不能认为 ξ 是建立超导有序态的最小范围**，而应把 ξ 视为在大块超导体中**电子有序化延伸的尺度**。

最后我们指出，在解释存在于正常相和超导相之间边界上表面能的起源问题上，也需要引入相干长度的概念。我们将在第四章讨论这一问题。

第七节　皮帕尔德非局域理论(二)——皮帕尔德非局域关系

若在一系统中散射中心很少且彼此远离，那么，这个波动系统将具有扩展的相干性，这和上节中皮帕尔德对超导态引入的长程相干是类似的。如果接受了这种观点，那么就自然会提出如下的问题：在超导体中加入少量杂质对其性质会产生什么影响？杂质会不会使相干范围缩短？

1953 年，皮帕尔德选择了铟(In)在锡(Sn)中的稀合金来研究上述问题[15]。铟和锡形成了替代式固溶体，铟含量可达 3%，这时其热力学性质变化很小；例如当加入 3% 的铟于锡中时，超导转变温度只从纯锡的 3.72K 降为 3.63K。但是皮帕尔德对含铟 0—3% 的锡的测量表明，金属中电子平均自由程(l)的减小却导致 λ_0(0K 下的穿透深度)的明显增加(见图 3-11)。

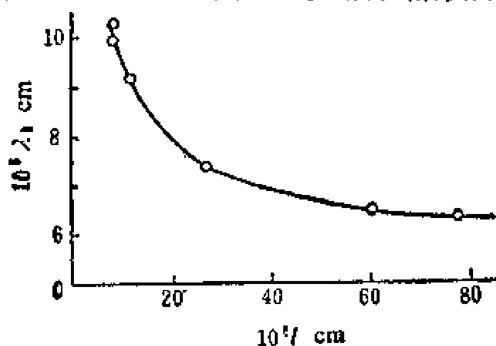


图 3-11　锡的 λ-l 曲线

用伦敦理论不能解释这样一种 λ_0 随 l 的变化，因为在伦敦的 λ_1 公式(3-69) 中没有一个量会随电子平均自由程而显著变化。在锡中加入少量杂质铟时对其热力学性质改变不大的事实也说明，出现在公式(3-69)中的参量这时不会有重大改变。由此可见，看来是伦敦理论本身不能解释这种 λ_0 随 l 的变化，而必须对它加以修正。

从图 3-11 可见，λ_0 随 l 而迅速变化是出现在λ_0与 l 的大小可以相比的范围内，而当$l\gg\lambda_0$ 时，λ_0 的变化就缓慢了。皮帕尔德指出，这种行为和正常导体中趋肤效应受电子平均自由程的影响很相近[16]：对于恒定的频率，趋肤深度(δ)首先以 $l^{-\frac{1}{2}}$ 的规律随 l 的增大而减小，然后这减小变缓，当 $l\gg\delta$ 时趋于常数值。当电子平均自由程 l 很短时，在数量级为 l 的距离上可将电场强度的大小视为不变，这时电流密度与电场强度由欧姆定律相联系

$$\boldsymbol{j} = \sigma\boldsymbol{E}$$

但是，当电子平均自由程 l 比趋肤深度 δ 大时(例如在足够低的低温下)，在数量级为 l 的距离上，电场强度变化很大，欧姆定律就不正确了。这时 $\boldsymbol{j}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 由下列关系决定：

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t) = \frac{3\sigma}{4\pi l}\int d^3r'\,\frac{\boldsymbol{R}[\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}')]}{R^4}\,e^{-R/l} \tag{3-78}$$

其中 $\boldsymbol{R}=\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'$。文献[16]由这一公式得出的反常趋肤效应结果与实验相一致。(3-78) 式的含义是：**在 $\boldsymbol{r}$ 点的电流密度由线度为平均自由程 l 的区域内电场的积分所决定**，这是因为在

l 的距离上电场强度已逐点有显著变化，象 $\boldsymbol{j}=\sigma\boldsymbol{E}$ 式那样的、同一点的电流密度与电场强度的对应关系不复存在，而 $\boldsymbol{j}$ 由线度数量级为 l 的范围内 $\boldsymbol{E}$ 的适当平均所确定。

皮帕尔德根据与趋肤效应的对比，认为伦敦方程

$$\boldsymbol{j}=-a\boldsymbol{A}$$

应与 $\boldsymbol{j}=\sigma\boldsymbol{E}$ 式相似，它们都是点点对应关系。为使穿透深度与电子平均自由程有关(图 3-11)，皮帕尔德对上述伦敦方程作了修正：

$$\boldsymbol{j}=-a\frac{\xi(l)}{\xi_0}\boldsymbol{A} \tag{3-79}$$

其中 ξ_0 是纯样品的相干长度，$\xi(l)$ 是一个与 l 有关的参量。重复对半无限大平板(图 3-1)的讨论，便很易看出，(3-79)式导致如下的穿透深度：

$$\lambda=\lambda_L\sqrt{\frac{\xi_0}{\xi(l)}} \tag{3-80}$$

其中 λ_L 是伦敦理论中的穿透深度。因为图 3-11 的实验结果是：当 l 减小时穿透深度增加，所以(3-80)中的 $\xi(l)$ 应随 l 的减小而减小。于是皮帕尔德假设，$\xi(l)$ 由下式确定：

$$\frac{1}{\xi(l)}=\frac{1}{\xi_0}+\frac{1}{\alpha l} \tag{3-81}$$

α 是数量级为 1 的常量，这个式子满足下列条件：

$$\xi(l)\to\xi_0,\ \text{当}\ l\to\infty$$
$$\xi(l)\sim l,\ \text{当}\ l\to 0$$

$\xi(l)$ 是一种**有效相干范围**，对于纯超导体，$\xi(l)\sim 10^{-4}$ 厘米，而当电子平均自由程远比 10^{-4} 厘米为小时，$\xi(l)$ 大致与 l 相等。把(3-80)和(3-81)结合在一起，就可以解释当 l 很小时穿透深度的平均自由程效应。

当电子平均自由程远比穿透深度为大时，在 l 的距离上磁场强度迅速变化，这与反常趋肤效应 $l\gg\delta$ 的情况相似(即与(3-78)相似)。于是皮帕尔德假设，这时伦敦方程应由下列方程所代替：

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)=-\frac{3a}{4\pi\xi_0}\int d^3r'\frac{\boldsymbol{R}[\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}')]}{R^4}e^{-R/\xi} \tag{3-82}$$

这叫作**皮帕尔德非局域关系**。这个公式的含义是：**对于相干范围为 ξ 的超导体，在磁场随空间迅速变化情况下，在空间一点 $\boldsymbol{r}$ 的电流密度应由数量级为 ξ 的线性距离上磁场的积分所决定。**考虑到电磁方程 $\nabla^2\boldsymbol{A}=-\mu_0\boldsymbol{j}$，于是有

$$\nabla^2\boldsymbol{A}=\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{3a}{\xi_0}\int d^3r'\frac{\boldsymbol{R}[\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{A}(r')]}{R^4}e^{-R/\xi} \tag{3-83}$$

由这方程求解磁场分布一般很困难。皮帕尔德就半无限大平面平板这个特殊情况求出了解[15]，由此得到的穿透深度为

$$\lambda=\begin{cases}\sqrt{\left(\dfrac{\xi_0}{\xi}\right)}\lambda_L,\ \text{当}\ \xi\ll\lambda\ \text{时(伦敦极限)} & (3\text{-}84a)\\[2ex] \left[\dfrac{\sqrt{3}}{2\pi}\xi_0\lambda_L^2\right]^{\frac{1}{3}},\ \text{当}\ \xi\gg\lambda\ \text{时(皮帕尔德极限)} & (3\text{-}84b)\end{cases}$$

这些结果表明，在 $\xi\ll\lambda$ 区域，穿透深度是与电子平均自由程有关的，这可解释图 3-11 的实

验结果。在 $\xi \gg \lambda$ 时穿透深度也可以比伦敦理论所预言的为大。在皮帕尔德提出他的方程时，人们已经看到某些纯超导体穿透深度的实验观察值比伦敦理论值为大，例如在锡的情况下，伦敦理论值只是实验值的一半。但应用皮帕尔德公式(3-84b)，选 0K 下 $\xi_0 = 7 \times 10^{-5}$ cm，皮帕尔德得到了与实验一致的结果。

按照公式(3-82)的含义，在超导态，电子系统中任何局部的扰动要扩展到数量级为 ξ 的距离上，或者说，电子倾向于在 ξ 的距离上是彼此相干的，为了对 ξ 的意义能有更进一步具体理解，我们讨论一个与 x 轴垂直的无限大平面边界面，设 $\boldsymbol{H}$ 与 y 轴平行，$\boldsymbol{j}(x)$ 和 $\boldsymbol{A}(x)$ 则与 z 轴平行。$A_z(x)$ 的傅里叶分析式为

$$A_z(x) = \int_{-\infty}^{\infty} A_z(k)e^{ikx}dk \tag{3-85}$$

而由(3-82)可得

$$j_z(k) = -\frac{3a}{4\pi\xi_0} A_z(k) \iiint \frac{z^2 e^{-R/\xi} e^{ikx}}{R^4} d^3\boldsymbol{r}$$

采用球极坐标，并取 x 轴为极轴，对 $d\phi$ 积分后得

$$j_z(k) = -\frac{3a}{4\xi_0} A_z(k) \iint \sin^3\theta e^{-R/\xi} e^{ikR\cos\theta} d\theta dR$$

对 $d\theta$ 积分后得

$$j_z(k) = -\frac{3a}{\xi_0} A_z(k) \int_0^{\infty} \left[\frac{\sin(kR)}{(kR)^3} - \frac{\cos(kR)}{(kR)^2}\right] e^{-R/\xi} dR$$

最后得

$$j_z(k) = -\frac{\xi a}{\xi_0} A_z(k) \times \left\{\frac{3}{2(k\xi)^3} \cdot [(1 + k^2\xi^2)\tan^{-1}(k\xi) - k\xi]\right\}$$

不难看出如下极限情况下的结果：

$$j_z(k) \to -\frac{\xi}{\xi_0} aA_z(k) \left[1 - \frac{k^2\xi^2}{5} + \cdots\cdots\right],\ k \to 0, \tag{3-86}$$

$$j_z(k) \to -\frac{3\pi}{4k\xi_0} aA_z(k) \left[1 - \frac{4}{\pi k\xi} + \cdots\cdots\right],\ k \to \infty, \tag{3-87}$$

对于理想纯金属，$l/\xi_0 \to \infty$，由(3-81)可得 $\xi = \xi_0$ 于是在 $k \to 0$ 的情况下得到伦敦理论值

$$j_z(k) = -aA_z(k)$$

由此可见，对于均匀磁矢势，结果将化为伦敦理论。若 $\boldsymbol{A}$ 随空间而变化（$k \neq 0$），那么从上面 $k \to 0$，$k \to \infty$ 两个极限式子都可看到，皮帕尔德理论得到的电流对磁场的响应都比伦敦理论的结果为小，特别是在 $k\xi \gg 1$ 的情况下，这个响应下降约 $\frac{1}{k\xi_0}$，由此可具体看到皮帕尔德相干长度在确定电流对磁场响应上所起的作用。

第八节　小样品的临界磁场

对于**线度可与穿透深度相比($d \lesssim \lambda$)的小样品**而言，磁场穿透进入小样品的大部以至全部体积内，在这情况下样品的超导性质在一些方面将与大样品不同。下面我们以超导平面薄膜为例(薄膜厚度 $2d \lesssim \lambda$)计算其临界磁场，我们将看到，小样品的临界磁场比大样品的临界磁场高。在本章第二节，应用伦敦方程得到在超导平板内部的磁场分布为

$$B(z) = B_e \frac{\mathrm{ch}(z/\lambda)}{\mathrm{ch}(d/\lambda)} \tag{3-88}$$

我们把这公式用于超导平面薄膜情况，外加磁场 $\boldsymbol{B}_e$ 平行于薄膜表面，坐标选取仍如图 3-2。对于大样品($d > \lambda$)，在平板内的磁场分布 $B(z)$ 已示于图 3-4 中。对于小样品 ($d \lesssim \lambda$) 则按(3-88)式作图，如图 3-12 所示。

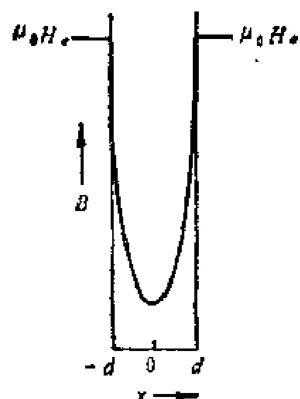


图 3-12 小样品内的磁感应强度分布

根据磁化强度的定义，$\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{H} + \mu_0 \boldsymbol{I}$ ((1-7)式)，在上述超导薄膜情况下，样品内每一点的磁化强度为

$$I(z) = \frac{B(z)}{\mu_0} - H_e \tag{3-89}$$

所以薄膜的每单位面积磁矩M为

$$\begin{aligned} M &= \int_{-d}^{+d} \left[\frac{B(z)}{\mu_0} - H_e\right] dz \\ &= 2H_e \int_0^d \left[\frac{\mathrm{ch}(z/\lambda)}{\mathrm{ch}(d/\lambda)} - 1\right] dz \\ &= -2dH_e \left[1 - \frac{\lambda}{d} \mathrm{th}\left(\frac{d}{\lambda}\right)\right] \end{aligned} \tag{3-90}$$

于是每单位面积薄膜自由能中的磁贡献 $-\int_0^{H_e} \mu_0 M dH_e$ 为

$$\begin{aligned} -\int_0^{H_e} \mu_0 M dH_e &= -\int_0^{H_e} \mu_0 \left[-2d\left(1 - \frac{\lambda}{d} \mathrm{th}\frac{d}{\lambda}\right)\right] H_e dH_e \\ &= \mu_0 d \left[1 - \frac{\lambda}{d} \mathrm{th}\frac{d}{\lambda}\right] H_e^2 \end{aligned} \tag{3-91}$$

临界磁场由下式定义(参看图 2-1)

$$\mu_0 d \left[1 - \frac{\lambda}{d} \mathrm{th}\frac{d}{\lambda}\right] H_C'^2 = G_n - G_s = 2d(g_n - g_s) \tag{3-92}$$

其中 g_n, g_s 为每单位体积自由能，G_n, G_s 表示**每单位薄膜面积**的自由能，H_C' 表示**小样品**的临界磁场。注意，吉布斯自由能密度 $g_n(T,p), g_s(T,p)$ 为态函数，由第二章(2-14a)式已知这两个态函数的差是

$$g_n - g_s = \frac{1}{2} \mu_0 H_C^2 \tag{3-93}$$

其中 H_C 是**大样品**的临界磁场。由(3-92)及(3-93)即得

$$\frac{1}{2} \mu_0 \left[1 - \frac{\lambda}{d} \mathrm{th}\frac{d}{\lambda}\right] H_C'^2 = \frac{1}{2} \mu_0 H_C^2$$

所以最后得出小样品的临界磁场 H_C' 为

$$H_C' = H_C \left[1 - \frac{\lambda}{d} \mathrm{th}\left(\frac{d}{\lambda}\right)\right]^{-\frac{1}{2}} \tag{3-94}$$

由此式可见，可以把 H_C 视为 $\lambda = 0$ 时的临界磁场。由(3-94)式可得

$$H_C' \simeq H_C\left(1 + \frac{\lambda}{2d}\right), \quad 当\ d \gg \lambda\ 时 \tag{3-95a}$$

$$H_C' \simeq \sqrt{3} \frac{\lambda}{d} H_C, \quad 当\ d \ll \lambda\ 时 \tag{3-95b}$$

应该注意，(3-94)和(3-95)都是基于伦敦方程得到的。对多数纯金属超导体而言，λ_0 (0K 下

的穿透深度)约为 500 埃，那么由(3-95a)可以看到，只有在薄膜厚度比 5000 埃为小时，临界磁场的增大才变得显著($\gtrsim 10\%$)；另一方面，由(3-95b)可见，对于非常薄的膜，比如说厚度为 100 埃，临界磁场将增大约一个数量级。

为什么小样品的临界磁场高呢？对于退磁因子为零的大样品，磁化强度 $I = -H_e$，而由(3-89)式看出，对于小样品，由于磁场穿透，这个逆磁磁化强度 I 的绝对值将减小，于是超导体在外磁场中吉布斯自由能的增加就变小，即

$$-\int_0^{H_c}\mu_0 M\,dH_e = -\int_0^{H_c}\mu_0\left[\int I\,dV\right]dH_e$$

减小。既然比起大样品来，磁场使超导态自由能的增加不那么多了，那么从(3-92)和(3-93)可看出，只有当超导态坚持到较大的磁场 H_C' 时，才能完全把处在超导态的有利因素($g_s - g_n < 0$)抵消掉，于是小样品在此时进入了正常态。这一物理理由显然对其它一般形状的小样品也适用，但对于其它形状的小样品临界磁场的计算则比薄膜情况为繁。可以证明，半径为 a 的长圆柱体的临界磁场为(外加场与圆柱轴平行)：

$$H_C' \simeq H_C\left(1+\frac{\lambda}{a}\right),\quad a \gg \lambda \tag{3-96a}$$

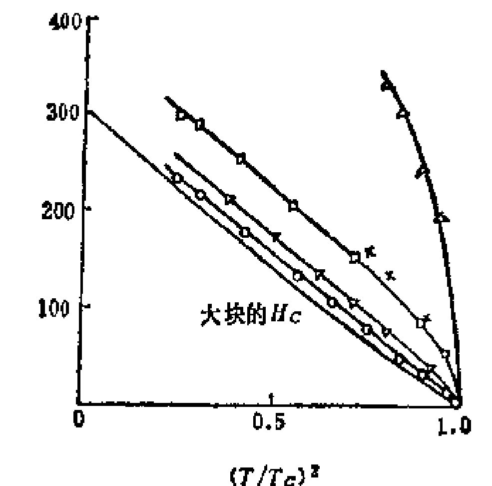
$$H_C' \simeq \sqrt{8}(\lambda/a)H_C,\quad a \ll \lambda \tag{3-96b}$$

关于这一公式的证明请读者自己去完成(参看 D. Shoenberg: Superconductivity, Cambridge Press, 1952, 233～234；关于球形小样品也可参考该书)。

最后我们讨论一下伦敦理论对于小样品的适用性问题。将由伦敦理论导出的公式(3-94)与实验结果进行比较后表明，理论与实验是定性地符合的，但若要定量符合则有困难。图 3-13 表示不同厚度的锡膜临界磁场(与膜面平行)随约化温度$(T/T_C)^2$而变的实验结果。对于其中厚度为 2000 Å* 的膜，使用从大块样品的磁化测量所得到的 λ_0 值(520 Å*)以及

$$\lambda = \lambda_0\left[1-\left(\frac{T}{T_C}\right)^4\right]^{-1/2}$$

关系，由(3-94)式得到的临界磁场理论值也示于图 3-13 中(图中×号)，我们看到，这些理论点总在实验曲线偏上方。这说明伦敦理论在定量预测小样品临界磁场上有系统误差。这并不是出乎预料的，因为如本章七、八两节所讲的事实与分析所说明，伦敦理论有其局限之处。这不只是因为伦敦理论是唯象理论(因而本质上是经典理论)，还因为伦敦理论基本上是一种**弱场理论**，其中参量 n_s 只依赖于温度，它对于在 T_C 附近穿透深度随磁场的强烈变化(图 3-10 的 $\Delta\lambda/\lambda$)难于解释。而由(3-90)式可知，$\lambda(H_e)$ 的关系将**导致 M 随 H_e 的非线性效应**。此外，由皮帕尔德提出的相干长度概念也可以看出，当小样品的线度比大块超导体中的相干范围为小时，超导体的各种性质(包括穿透深度)必然与大块超导体有所不同，而这是在伦敦理论中根本未能计入的因素。总



△——1000 Å；▽——5000 Å；□——2000 Å；○——1000 Å；×——理论

图 3-13 各种厚度锡薄膜临界磁场(Oe)

---

* 1 Å = 10^{-10}m

之，考虑皮帕尔德非局域理论以至 BCS 微观理论来综合分析穿透深度问题，在定量细节上是必要的。

参 考 文 献

[1] F. London and H. London. Proc. Roy. Soc., A149 (1935), 71; Physica, 2 (1935), 341
[2] A. B. Pippard. Proc. Roy. Soc., A216 (1950), 547
[3] R. Becker, G. Heller and F. Sauter. Z. Phys, 85(1933), 772
[4] M. Von Laue. Theorie der Supraleitung, Berlin-Göttingen-Heidelberg, Springer, Verlag, 2nd ed, (1949)
[5] D. Shoenberg. Proc. Roy. Soc (London), A175(1940), 49
[6] M. Désirant and D. Shoenberg. Nature, 159(1947), 201; Proc. Phys. Soc. (London), 60(1948), 413
[7] H. B. G. Casimir. Physica, 7(1940), 887
[8] E. Laurman and D. Shoenberg. Proc. Roy. Soc (London), A198 (1949), 560
[9] E. Laurman and D. Shoenberg. Nature, 160 (1947), 747
[10] A. I. Shalnikov and Yu. V. Sharvin. Akad. Nayk. USSR, 12(1948), 195
[11] A. L. Schawlow and G. E. Devlin. Phys. Rev., 113 (1959), 120.
[12] W. L. Mclean. Proc. VII. Inter. Conf. Low Temp. Phys. (1960), 330
[13] A. B. Pippard. Proc. Roy. Soc, 203 (1950), 210
[14] T. E. Faber and A. B. Pippard. Proc. Roy. Soc. (London), A231 (1955), 336
[15] A. B. Pippard. Proc. Roy. Soc., A216 (1953), 547
[16] G. E. H. Reuter and E. H. Sondheimer. Proc. Roy. Soc., A195 (1948), 336

第四章 中 间 态

为简单起见，在前三章讨论超导体在磁场中的行为时，我们总是忽略了超导体的末端效应，即以退磁因子为零的无限长圆柱体或无限大平板(外加磁场与圆柱轴或板面平行)为例进行讨论。本章研究退磁因子不为零的超导体，在这种情况下，当外加磁场处于一定范围内时，将出现中间态，即超导体劈裂成为许多正常态区和超导态区互相交替的畴结构。中间态是退磁因子不为零的超导体在发生磁转变时的基本特征。

第一节 在均匀外磁场中的超导椭球

为便于理论处理，我们研究超导旋转椭球(图 4-1)。由图可以看出，当 $a=b=c$ 时，超导旋转椭球就化为球形超导体，而当 $a\to\infty$，$b=c$ 时即化为超导圆柱体。按一般电磁学教程中讲述的磁介质理论可知，磁介质在外磁场中被磁化，因而具有磁化强度 $\boldsymbol{I}$；$\boldsymbol{I}$ 本身将产生附加磁场，设外加均匀磁场的磁场强度以 $\boldsymbol{H}_0$ 表示[注]。于是在磁介质内部的磁场强度 $\boldsymbol{H}_i$ 是外加磁场强度 $\boldsymbol{H}_0$ 与这个附加场磁场强度的叠加，通常写成下列形式：

$$\boldsymbol{H}_i=\boldsymbol{H}_0-\boldsymbol{H}' \tag{4-1}$$

$\boldsymbol{H}'$ 称为退磁场，其所以称为退磁场，是因为当讨论铁磁物体时，在铁磁介质内，由磁化强度所产生的附加磁场强度总是削弱外加磁场强度的缘故。

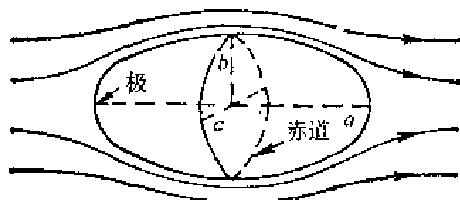
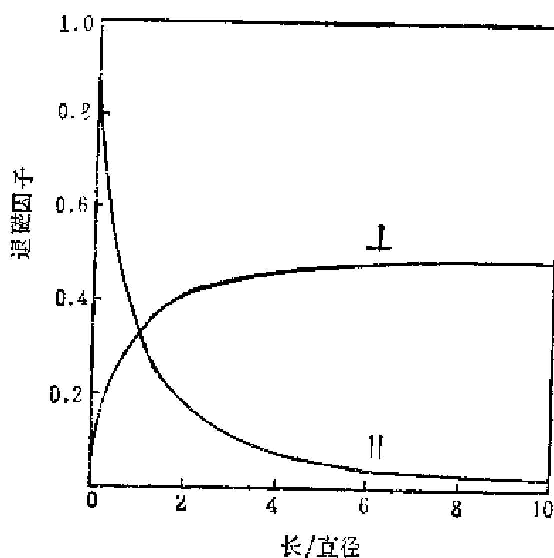


图 4-1 旋转椭球



⊥——磁场与旋转轴垂直； ∥——磁场与旋转轴平行

图 4-2 旋转椭球的退磁因子

若被磁化的物体具有任意形状，则 $\boldsymbol{I}$ 在物体内部所产生的附加磁场是一复杂的位置函数，因而均匀外场 $\boldsymbol{H}_0$ 绝不会使物体产生均匀的磁化强度 $\boldsymbol{I}$，对此我们不予讨论，而只限于讨论具有均匀磁化强度的情况。电磁学磁介质理论表明，具有超导旋转椭球形状的物体符合这一要求，而且退磁场 $\boldsymbol{H}'$ 与磁化强度 $\boldsymbol{I}$ 成正比，即

[注] 我们设外加磁场是由无铁芯的线圈产生的，象第一章第五节讨论的情况那样。H_0 即表示当未把超导样品放入磁场之前，空间任意点的磁场强度。

$$H' = nI \tag{4-2}$$

此比例系数 n 称为退磁因子[1]。表 4-1 第四列列出了一些特殊情况下的退磁因子值。图 4-2 给出的旋转椭球的退磁因子 n 和其长轴 (a) 与赤道面直径 $(2b)$ 之比率的关系。

由于超导体具有完全抗磁性，按负磁矩模写的 (1-8) 式有

$$I = -H_i \tag{4-3}$$

由 (4-1)～(4-3) 即得

$$H_i = \frac{H_0}{1-n} \tag{4-4}$$

从而得

$$I = -\frac{H_0}{1-n} \tag{4-5}$$

表 4-1

旋转椭球的极限条件	形状	均匀外场取向	n	H_i
$a=b=c$	球	任意	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}H_0$
$a\to\infty\ b=c$	圆柱体	与圆柱轴平行	0	H_0
$b\to\infty, a=c$	圆柱体	与圆柱轴垂直	$\frac{1}{2}$	$2H_0$
$a=b\to\infty, c$ 有限	无限大平板	与板面平行	0	H_0
$b=c\to\infty, a$ 有限	无限大平板	与板面垂直	1	∞

(4-4)式表明，超导椭球的内场 H_i 也是均匀场，方向和均匀外场 H_0 一致，但内场 H_i 的大小要比 H_0 大。例如，对于超导球体，$n=\frac{1}{3}$，于是 $H_i=\frac{3}{2}H_0$。表 4-1 还列出了其它一些情况的内场值。注意，对超导圆柱体，在外磁场与圆柱轴线平行的情况下，$n=0$，于是 (4-5) 式化为

$$I = -H_0$$

这和表 1-2 中所列一致。

现在求超导体外表面处的磁场强度。首先证明，超导体**外表面处**的磁场强度 H_e 处处与表面平行。大家知道，在磁介质界面两侧磁感应强度的法线分量相等，即

$$B_{n外} = B_{n内}$$

而在超导体内磁感应强度为零，因此

$$B_{n外} = B_{n内} = 0$$

于是在超导体外表面处的磁场强度法线分量也是零，这就是说，超导体外表面处的磁场强度 H_e 处处应与表面平行。在图 4-1 中画出了超导椭球外表面附近的磁力线。在磁介质界面两侧另一边界条件是：磁场强度矢量的切向分量连续，于是由图 4-3 可见

图 4-3　表面附近的磁场强度

$$H_e = H_i\cos\theta \tag{4-6}$$

以 (4-4) 的 H_i 代入上式，即得

$$H_e = \frac{H_0\cos\theta}{1-n} \tag{4-7}$$

(4-7) 式表明，超导椭球外表面附近的磁场(总场)已不再是均匀场了，其大小和方向都随 θ 而变；这就是说，超导椭球的附加磁场使得外磁场发生了畸变(现在可把 H_0 理解为在无穷远处的外场)。在旋转椭球两极处，$\theta = \frac{\pi}{2}$，$H_e = 0$，而在赤道处，$\theta = 0$，外表面的磁场强度 H_m 最大：

$$H_m = \frac{H_0}{1-n} \tag{4-8}$$

由于 $0 \leqslant n \leqslant 1$，所以 H_m 总比外加磁场 H_0 大。

第二节 中 间 态

首先我们仍用处于均匀外磁场中的旋转椭球为例进行讨论。在第一节已然指出，当椭球处于超导态时，其内部磁场强度 $H_i = \frac{H_0}{1-n}$；设 H_C 是此种超导体的临界磁场[注]，则当 $H_0 > H_C$ 时，此椭球体内部磁场强度 $H_i > H_C$，它必然处于正常态。当 $H_0 < (1-n)H_C$ 时，$H_i < H_C$，椭球将处于超导态。现在要问：当外场逐渐增加到 $(1-n)H_C < H_0 < H_C$ 时，超导体椭球处于什么状态？这时椭球内部磁场强度 H_i 已比临界磁场 H_C 大，可以设想整个超导椭球应进入正常态，但是若椭球果真进入了正常态的话，其磁化强度 I 将变为零，于是就会出现 $H_i = H_0 < H_C$ 的局面；而当内场较临界磁场 H_C 为小时，整个椭球处于正常态是不可能的。由此看来，可能出现的情况为，椭球内只是一部分区域处于正常态(正常区)，而另一些区域处于超导态(超导区)，如图 4-4 所示。在本章第四节我们将证明，与整体都是正常态或超导态相比，图4-4所示分区结构的自由能确实最低，它是 $(1-n)H_C < H_0 < H_C$ 时的热力学稳定平衡态，所谓中间态就是指超导体劈裂成许多正常态区和超导态区互相交替的畴结构。图 4-4 表示的是分层的畴结构，即整个超导体被分割成互相平行的平面正常层 (N) 与平面超导层 (S)，二者相间地周期地排列，这叫**层状结构**。这是朗道首先提出的简化模型[2]，实验观察到的中间态结构要比层状结构复杂得多，但朗道的这个简化模型仍不失为很好的近似，用它可以清楚地说明中间态的大多数重要性质。

我们指出，**正常区和超导区之间的边界必然和该处磁场方向平行**。这是因为由磁介质的边界条件，磁感应强度的法线分量在边界两侧是连续的，但在超导区内的磁感应强度处处为

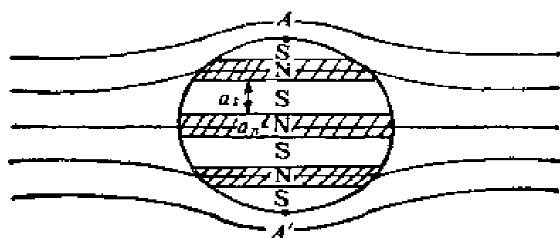


图 4-4 在磁场中椭球劈裂为正常区及超导区

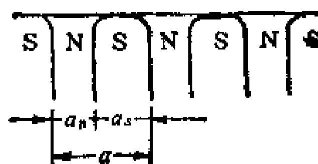


图 4-5 朗道建议的无限大平板畴结构

[注] 由第二章第二节已知，临界磁场 H_c 本质上是零场下正常相与超导相吉布斯自由能差的量度[见(2-14a)式]，故 H_C 是超导物质的内禀性质，与超导体的形状无关。

零，所以在正常区内磁感应强度的法线分量(与边界垂直)必为零，于是在正常区内的 $\boldsymbol{B}$ 和 $\boldsymbol{H}$ 必然与其边界平行。另一方面，边界条件还要求磁场强度 $\boldsymbol{H}$ 的切向分量在边界两侧相等，而既然在正常区一侧 $\boldsymbol{H}$ 与边界平行，那么在边界两侧 $\boldsymbol{H}$ 的大小必然相等。我们还可进一步说明在此边界处 $\boldsymbol{H}$ 的大小必然与 H_C 相等，因为如果它小于 H_C，则正常区一侧将变为超导态，以使其自由能降低，但若设想它大于 H_C 的话，那么边界的超导区一侧就将变为正常态了。所以结论只能是：只有当边界处的磁场强度大小等于 H_C 时，这边界才是稳定的边界。得出这个结论时，我们没有考虑边界处表面能的影响，在考虑了表面能后，这个结论将稍有修正。

朗道曾考虑放在均匀垂直磁场 $\boldsymbol{H}_0$ 中的一厚度 $d \gg \lambda$ 的无限大平板，他指出，其中间态畴结构为分层结构(见图 4-5)。N-S 畴的周期为 a，而

$$a = a_s + a_n \tag{4-9}$$

a_s 表示超导平面层宽度，a_n 为正常层宽度。考虑到在中间态平板内磁感应线集中在正常层，而在距平板表面较远处的平板外的磁感应线是在空间均匀分布的(均匀磁场)，那么从磁感应线应连续这一观点看来，在平板的表面附近磁感应线要发生弯曲(磁场不均匀)。朗道因此假设，在靠近平板表面附近，正常区要展宽一些，如图 4-5。磁感应线不均匀的范围一般来说远小于 d，距表面内外大约各为一个周期长度 a。

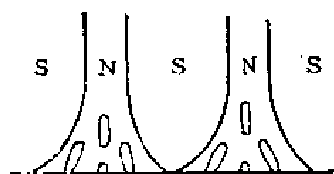


图 4-6　朗道分支模型

上述分层模型似乎还有一些矛盾。例如当正常区在平板内表面附近展宽时，根据磁通守恒，展宽部分的磁场必然要低于 H_C，这在热力学上应该是不稳定的，于是朗道又提出了在平板内表面附近正常区要发生分支的模型[3]，如图 4-6 所示。在正常区展宽的范围又出现了一些超导区"小岛"，相应地又出现了一些新的正常-超导界面，从而把正常区进一步加以分割。

粗看起来，分支模型似乎比前述不分支模型完善，实际上并不尽然。因为，虽然正常区展宽部分的磁场强度低于 H_C 是不稳定的，它趋向于在局部转变为超导态，形成正常畴的分支，以降低系统的自由能；但是随着分支的出现，就伴随有 N-S 界面的增加，这就出现了界面能(参见本章第六节)，如果界面能为正，那么由于正界面能的贡献，系统的自由能就要增大，这就产生了不利于分支的因素。权衡二者的贡献，如果后者大于前者，则出现分支反而使系统的自由能增高，显然此时在热力学上更稳定的结构是不分支结构。以上讨论当然并不排除分支结构的存在。胡伯特 (Hubert)[4] 从理论上分析了由无分支到分支畴结构的转变。他的结论是，起决定作用的量是平板的厚度 d，在某一临界厚度 d_c 以上，分支畴结构在能量上更稳定；当 $H = 0.5H_C$ 时，此理论预言

$$d_c \approx 800\delta$$

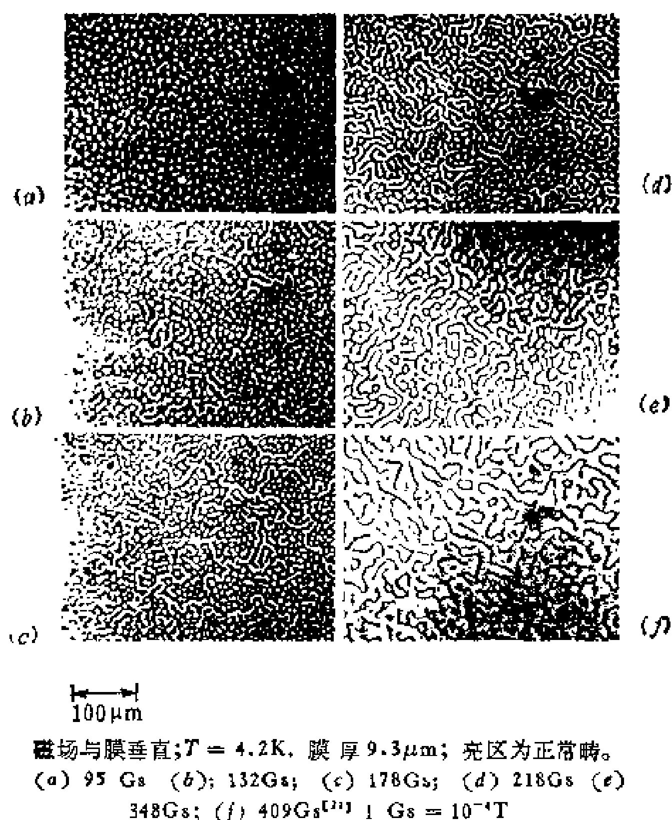
其中 δ 由 $\sigma_{NS} = \frac{1}{2}\delta\mu_0 H_C^2$ 所定义，σ_{NS} 为 N-S 界面的单位面积表面能，δ 显然具有长度的量纲。若对铅作具体计算，得出在 4.2K 时，$d_c \approx 100$ 微米。在不同厚度的铅样品上进行实验[5]，发现结果和胡伯特的预言相符，随后对汞进行实验，也得到了近似符合的结果[6]。

除了上述无分支和分支模型外，朗道还提出，在低场下(低磁通密度)，具有近似圆截面的正常畴(常称为磁通管)在能量上比层状结构更有利。文献 [7] 详细讨论了这种中间态结构。

图 4-7 是用磁光法观察得到的铅膜中间态结构照片。亮区和暗区分别表示正常畴和超导

畴。图 4-7 (*a*) ~ (*f*) 对应于均匀外场单调增大。我们可以看到，在低场时正常畴确实有近似的圆截面，随着外场的增大，它逐渐长大扩展成层状正常畴，但比朗道模型要复杂得多。值得注意的是，当外场接近临界磁场时出现超导"线"结构(图 4-7(*f*))，朗道也预言了这一情况。

得到上述照片所用的磁光法原理是利用法拉第效应，即当偏振光通过磁化的顺磁物质时偏振面将发生旋转，而通过未磁化部分（超导区）的偏振光则否。当偏振光由具有中间态结构的超导膜射出后进入偏振光分析器时，即可得到中间态结构的磁光照片。观察中间态结构的最直接的方法是毕特（Bitter)的装饰法[8]。这个方法最早是用来观察磁畴结构的。当用来观察中间态结构时，可将铁磁粉末撒在超导体上，这时铁磁颗粒就集中在正常区，可以直接观察或照相。这方法的空间分辨率取决于粉末颗粒的尺寸。观察中间态所用的铁粉颗粒直径一般为 1μm 左右。后来人们发现在惰性气体气氛(压强为 0.2～10 托(1 托 = 133.322Pa)的氩或氦)中蒸发铁磁材料，可以得到颗粒直径小于 80Å 的铁磁粉末，从而大大提高了空间分辨率。毕特方法的缺点在于只能观察中间态的静态结构，而前述磁光法则能观察动态过程并可连续照象记录，其分辨率约2μm[9]。



磁场与膜垂直；$T = 4.2$K，膜厚 9.3μm；亮区为正常畴。
(*a*) 95 Gs (*b*)；132Gs；(*c*) 178Gs；(*d*) 218Gs (*e*) 348Gs；(*f*) 409Gs[7] 1 Gs = 10^{-4}T

图 4-7 磁光法得到的铅膜中间态结构照片

对中间态结构的实验观察基本上证实了朗道的理论模型，同时又说明实际的中间态结构要复杂得多。归纳起来，中间态畴结构的形态常受下列因素的影响：(1) 样品的形状和厚薄；(2) 样品的结晶状态(单晶或多晶，缺陷)；(3) 外场的方向和大小；(4) 加磁场和温度的历史；(5)过冷和过热程度等。此外，中间态的产生或消失有一个过程，利用磁光技术对中间态形成过程的动力学研究表明，随着外磁场的增大，首先在样品表面附近形成磁通管，然后在外磁场的"压力"下，磁通管向样品内运动。随着外磁场的进一步增大，进入样品内的磁通管逐渐增多，最后一些磁通管互相联接形成了层状的正常畴。当外磁场继续增大时，正常畴所占比例逐渐增加，并伴随有 N-S 界面的运动。当外场增加到 H_C 时，超导畴消失，整个样品变为正常态。相反，当外磁场从大于 H_C 的值逐渐减小时，样品中的磁通将以磁通管形式通过样品表面排出样品之外，从而形成中间态。

第三节 中间态的静磁性质

派尔斯（Peierls）和伦敦[10,11] 首先提出了对中间态磁性质的宏观描写。这种描写方法并

不要求知道中间态结构的具体细节，只要求假设中间态畴是均匀分布的，畴的尺寸比样品尺寸小，但大于样品的穿透深度。通常样品的尺度大于1mm，而中间态的周期长度 $a \sim 10^{-2}$cm，穿透深度 $\lambda \sim 10^{-5}$cm，所以是满足上述条件的。

由于 $a \gg \lambda$，我们可以把每一超导畴整体都看作是完全抗磁而略去穿透深度。我们仍以旋转椭球为例进行讨论。首先引入平均磁感应强度 $\bar{B}$，它应取为在远大于超导和正常畴横截面范围内(参见图 4-4) 磁感应强度的平均值。例如，在图 4-4 所示的情况下，可把穿透椭球的总磁通量除以椭球的最大横截面所得出的量作为 $\bar{B}$，而由于超导畴中的磁通密度为零，所以有

$$\bar{B} = \eta B_n \tag{4-10}$$

其中 B_n 为正常区内的局域磁感应强度，η 为正常畴所占体积的分数。由于

$$B_n = \mu_0 H_i \tag{4-11}$$

所以有

$$\bar{B} = \eta \mu_0 H_i \tag{4-12}$$

另一方面，若以 $\bar{\mu}$ 表示椭球整体的平均(表观)磁导率，则依磁导率的定义(在 MKSA 电磁单位制中)有

$$\bar{B} = \bar{\mu} \mu_0 H_i \tag{4-13}$$

对比 (4-12) 和 (4-13)，即得

$$\bar{\mu} = \eta \tag{4-14}$$

此式给 η 以另一物理意义

由 (1-7) 式可以引入超导椭球的平均磁化强度 $\bar{I}$:

$$\bar{I} = \left(\frac{\bar{B}}{\mu_0} - H_i\right) \tag{4-15}$$

而由 (4-1) 和 (4-2) 有

$$H_i = H_0 - n\bar{I} \tag{4-16}$$

所以

$$H_i = H_0 - n\left(\frac{\bar{B}}{\mu_0} - H_i\right) = H_0 - n(\eta - 1)H_i$$

由此即得

$$H_i = \frac{H_0}{1 + n(\eta - 1)} \tag{4-17}$$

注意，此式是对中间态得出的，它只在外场 H_0 取在

$$H'_C < H_0 < H_C \tag{4-18}$$

的范围内成立，其中 $H'_C = (1 - n)H_C$。(4-12)，(4-15) 和 (4-17) 是求中间态超导体内 $\bar{B}$，H_i，$\bar{I}$，η 的基本公式。

在本章第二节我们已经指出，在中间态结构中，在超导畴与正常畴共存的边界上磁场强度的大小等于 H_C。我们不妨进一步假设，当超导体进入中间态而劈裂为正常畴和超导畴结构时，总是使得

$$H_i = H_C \tag{4-19}$$

以(4-19)代入(4-17)，即得出 η，以此 η 代入 (4-12) 得 $\bar{B}$，再由(4-15) 得 $\bar{I}$，以此 $\bar{I}$ 代入 (4-16)，恰好又得到 $H_i = H_C$。这说明(4-19) 的假设是自洽的。今后我们将使用 (4-19) 式。于是，对于在 (4-18) 范围内的任一外场 H_0 来说，由 (4-17) 式给出

$$\eta = \frac{H_0 - H'_C}{nH_C} \tag{4-20}$$

将此 η 值分别代入(4-12)和(4-15)，即可得到

$$\bar{B} = \frac{\mu_0}{n}(H_0 - H'_C) \tag{4-21}$$

$$-\bar{I} = \frac{H_C - H_0}{n} \tag{4-22}$$

图4-8表示出 $H_i, \eta, \bar{B}, \bar{I}$ 和 H_0 的关系图，图中同时画出了当 $H_0 \leqslant H'_C$ 时样品处于迈斯纳态及 $H_0 \geqslant H_C$ 时样品处于正常态的有关曲线。对于超导球体或垂直场中无限大的平板和无限长圆柱体，其退磁因子 n 彼此不同，所以图 4-8 中的 H'_C 要随 n 的不同而变，同时从(4-19)～(4-22)可以看出，除图 4-8(a)外，其余各曲线在 $H'_C < H_0 < H_C$ 范围内的斜率也要随 n 的不同而相应变化。当退磁因子 $n = 0$ 时，H'_C 和 H_C 重合，于是各曲线的中间态那一段即消失。实验测量大体上证实了图 4-8 所示的中间态静磁性质[12]。

通常称图 4-8(d) 那样的 I-H_0 曲线为磁化曲线。值得注意的是，不论 n 值如何，外场从 $0 \to H_C$ 的磁化曲线下的面积不变，总是等于$\frac{1}{2}H_C^2$。在(2-14)式我们曾指出，

$g_n(T,p,0) - g_s(T,p,0) = \frac{1}{2}\mu_0 H_C^2$，

即$\frac{1}{2}\mu_0 H_C^2$ 代表**零场下**正常相与超导相吉布斯自由能之差，虽然那里是讨论 $n = 0$ 的超导体而得到这个关系的，但这一关系里显然不应与超导体形状有关，因为$g_s(T,p,0)$是在零场下确定的。现在对于 $n \neq 0$，磁化曲线下面积不因超导体形状而变，这说明本节理论处理和热力学的要求相一致。

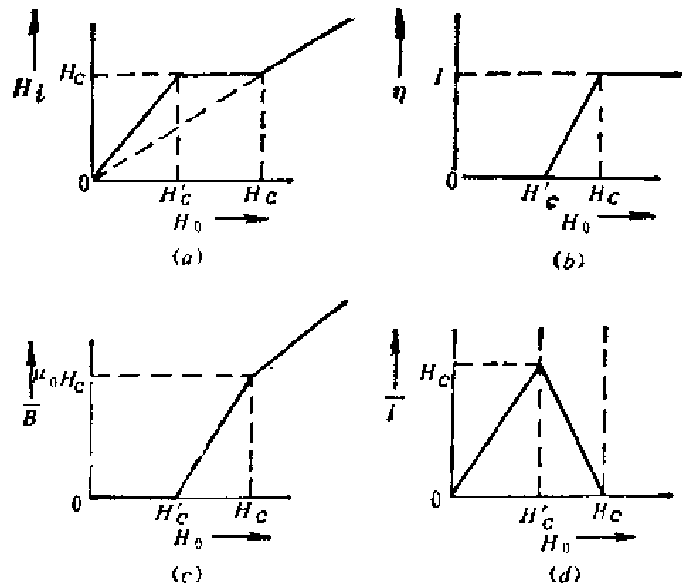


图 4-8　中间态 $H_i, \eta, \bar{B}, \bar{I}$ 和外场 H_0 的关系

以上介绍了描写中间态静磁性质的宏观描述法。这种宏观描述法可以推广到处于**低频**交变磁场作用下的中间态，有兴趣的读者可以参考文献[18]，那里给出了描写中间态宏观电动力学的完整方程组。

第四节　中间态热力学

现在讨论中间态热力学，我们将证明在第二节已然提到的结论，即与整体都处于正常态或超导态相比，超导体的中间态结构是当 $(1-n)H_C < H_0 < H_C$ 时的热力学稳定态，为此我们需计算中间态的吉布斯自由能。设以 $G(H_0)$ 表示超导椭球体吉布斯自由能，注意到在零场下超导椭球应处于超导态，$G(T,p,0) = Vg_s(0)$，于是由(2-9)式即得

$$G(H_0) = Vg_s(0) - \mu_0 V\int_0^{H_0} I dH_0 \tag{4-23}$$

随着外场的增加，椭球要经历三种状态，下面分别加以讨论。

(1) $0 < H_0 < (1-n)H_c$

在这一磁场范围内，椭球处于迈斯纳态，由(4-5)式有

$$I = -H_i = -\frac{H_0}{1-n}$$

代入(4-23)即得

$$G_s(H_0) = Vg_s(0) - \mu_0 V\int_0^{H_0}\left(-\frac{1}{1-n}\right)H_0 dH_0$$

$$= Vg_s(0) + \mu_0\frac{VH_0^2}{2(1-n)} \tag{4-24}$$

这里 $G_s(H_0)$ 的下标 s 表示迈斯纳超导态。

(2) $(1-n)H_c < H_0 < H_C$

这时椭球处于中间态，I 由(4-22)式决定，于是

$$G_m(H_0) = Vg_s(0) - \mu_0 V\left[\int_0^{H'_C}\left(-\frac{H_0}{1-n}\right)dH_0 + \int_{H'_C}^{H_0}\left(-\frac{H_C - H_0}{n}\right)dH_0\right]$$

$$= Vg_s(0) + \mu_0\frac{V}{2n}[2H_C H_0 - H_0^2 - (1-n)H_C^2] \tag{4-25}$$

这里下标 m 表示中间态。

(3) $H_0 > H_C$

这时超导椭球处于正常态，应有 $I = 0$，所以

$$G_n(H_0) = Vg_s(0) + \frac{1}{2}V\mu_0 H_C^2 \equiv Vg_n(0) \tag{4-26}$$

图 4-9 画出了吉布斯自由能随外场 H_0 的变化曲线。从图中可以明显看到，当外场 H_0 处于 $H'_C = (1-n)H_C$ 和 H_C 之间时，无论与纯超导态还是纯正常态相比，中间的吉布斯自由能确

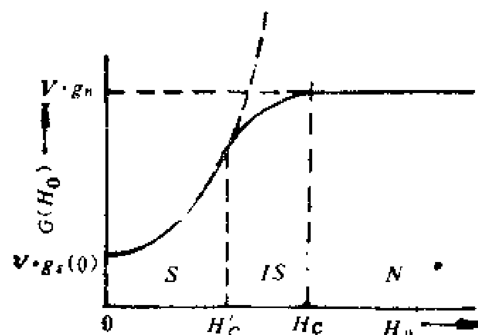


图 4-9 退磁因子不为零的物体的吉布斯自由能随 H_0 的变化

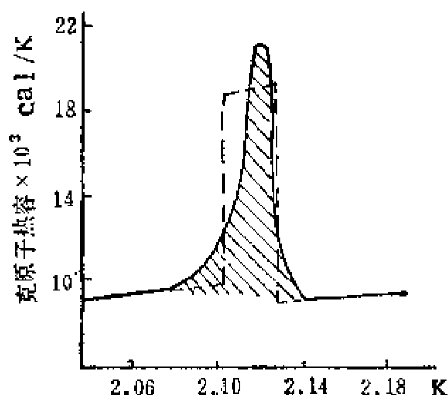


图 4-10 铊样品的原子热容在 33.6Gs 磁场中随温度的变化

实最低。所以当外磁场从零增大时，退磁因子 $n \neq 0$ 的超导体从其整体都处于超导态过渡到整体都处于正常态的转变将扩展到外场的一个区间内 ($H'_C < H_0 < H_C$)。

下面讨论中间态的比热 c。根据热力学公式

$$c(H_0) = -T\frac{\partial^2 G(H_0)}{\partial T^2} \tag{4-27}$$

由 (4-25) 式即得单位质量的比热为

$$c_m(H_0) = c_s + \mu_0 \frac{vT}{n}\left[(1-n)\left(\frac{dH_C}{dT}\right)^2 + ((1-n)H_C - H_0)\frac{d^2H_C}{dT^2}\right] \tag{4-28}$$

其中 v 为比容。当 $H_0 = H'_C = (1-n)H_C$ 时有

$$c_m(H'_C) = c_s + \mu_0 \frac{1-n}{n} vT\left(\frac{dH_C}{dT}\right)^2 \tag{4-29}$$

同理可求得

$$c_s(H'_C) = c_s(0) \tag{4-30}$$

由(4-29)和(4-30)即得

$$\Delta c(H'_C) \equiv c_m(H'_C) - c_s(H'_C) = \mu_0 \frac{1-n}{n} vT\left(\frac{dH_C}{dT}\right)^2 \tag{4-31}$$

这表明在保持 T, p 一定，而使外磁场增大到 H'_C 时，椭球进入中间态，同时**比热将发生跃变。**另外由(4-28)可以看出，当外场在 H'_C 与 H_C 之间时，$c_m(H_0)$ 随外场的增大而线性上升，当 $H_0 = H_C$ 时有

$$c_m(H_C) = c_s + \mu_0 vT\left[\frac{(1-n)}{n}\left(\frac{dH_C}{dT}\right)^2 - H_C\frac{d^2H_C}{dT^2}\right]$$

$$= c_n(H_C) + \mu_0 \frac{vT}{n}\left(\frac{dH_C}{dT}\right)^2 \tag{4-32}$$

或写为

$$\Delta c(H_C) \equiv c_m(H_C) - c_n(H_C) = \mu_0 \frac{vT}{n}\left(\frac{dH_C}{dT}\right)^2$$

即当 $H_0 = H_C$ 时，椭球开始变为正常态，**比热再次发生跃变**，跃降 $\Delta c(H_C)$。

假如固定外场 H_0 而改变温度 T，比热也会发生两次跃变，跃变点的温度 T_1 和 T_2 分别由 $(1-n)H_C(T_1) = H_0$ 和 $H_C(T_2) = H_0$ 确定。开色姆[13]对铊样品进行了测量，所得结果和理论计算结果(图中虚线)示于图 4-10。

第五节　电流诱导中间态

在第一章第三节讲过西耳斯比定则，按照这一定则，在无外加磁场的情况下，当通过一超导线(设其半径为 R_0) 中的电流在导线表面所产生的磁场超过临界磁场 (H_C) 时，导线的超导态便被破坏。超导线的临界电流 I_C 由下式决定:

$$I_C = 2\pi R_0 H_C \tag{4-33}$$

当 $I < I_C$ 时表面场 $H(R_0) < H_C$，导线完全处于超导态，但是电流开始大于 I_C 时，超导线的态转变是复杂的，不能设想整个导线都立即转变为正常态，因为那样一来，电流就会沿导线

横截面均匀分布，从而中心区域的磁场就将较低，以致比 H_C 小；由此可见，至少有一部分必须保持超导态。一个可能设想是，在 $R_1 < r < R_0$ 的圆柱线外层区域为正常态，而 $0<r<R_1$ 的内层区域为超导态；但细想一下这也是不可能的，因为，这时在超导和正常两个区域的边界上应有 $H(R_1) = H_C$，那么在圆柱线外层区内的磁场强度将会小于 H_C，于是这个外层区不可能是正常区。

伦敦提出[14]，在 $R_1 < r < R_0$ 的外层区域处于正常态，而在 $0<r<R_1$ 的内层区域则处于中间态，其畴结构是沿垂直于圆柱轴线方向形成正常-超导层状结构，如图 4-11 所示。后来的实验证明了伦敦的设想[15]。

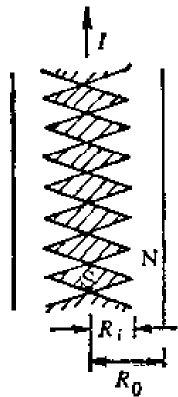


图 4-11 载流线的中间态结构

处于电流诱导中间态的超导线是有电阻的，所以又称为**电流诱导电阻态**。下面讨论这个电阻和传输电流的关系。我们采用柱坐标进行讨论。由于轴对称性，磁场只有分量 $H_\phi(r)$，在圆柱超导线内部的中间态区域应有

$$H_\phi = H_C = 常数$$

所以由麦克斯韦方程求得内部区域的电流密度

$$j_m = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rH_\phi) = \frac{H_C}{r} \tag{4-34}$$

内部区域的平均磁感应强度可以定义为

$$\bar{B} = \frac{j_n}{j_m}\mu_0 H_C = \mu_0 j_n r \tag{4-35}$$

设以 σ_n 表示正常态区的电导率，则其相应电流密度 $j_n = \sigma_n E$，于是 (4-35) 化为

$$\bar{B} = \mu_0 \sigma_n E r \tag{4-36}$$

当 $r = 0$ 时，$\bar{B} = 0$；当 $r = R_1$，开始进入外部正常区，应有 $\bar{B} = \mu_0 H_C$，所以

$$\mu_0 \sigma_n E R_1 = \mu_0 H_C$$

即

$$R_1 = \frac{H_C}{\sigma_n E} \tag{4-37}$$

在内部区域流过的电流 I_1 为

$$I_1 = \int_0^{R_1} \frac{H_C}{r} 2\pi r\, dr = 2\pi R_1 H_C = \frac{2\pi H_C^2}{\sigma_n E} \tag{4-38}$$

在外部区域流过的电流 I_2 为

$$I_2 = \int_{R_1}^{R_0} \sigma_n E 2\pi r\, dr = \pi\sigma_n E R_0^2 - \frac{\pi H_C^2}{\sigma_n E} \tag{4-39}$$

由此当 $I \geqslant I_C$ 时有

$$I = I_1 + I_2 = \frac{E}{R_n} + \frac{R_n}{E}\frac{I_C^2}{4} \tag{4-40}$$

其中 $R_n = (\sigma_n \pi R_0^2)^{-1}$，$I_C = 2\pi R_0 H_C$。$R_n$ 表示每单位长度正常态圆柱导线电阻。解方程 (4-40) 即得

$$E = \frac{R_n I}{2}[1 + \sqrt{1 - (I_C/I)^2}]，（当\ I \geqslant I_C\ 时） \tag{4-41}$$

所以电流诱导中间态的电阻 R（每单位长度导线）为

$$R = \frac{1}{2}[1 + \sqrt{1-(I_C/I)^2}]R_n, \quad (\text{当 } I \geqslant I_C \text{ 时}) \tag{4-42}$$

当电流从零增大达到 I_C 值时,电阻从零跃变到 $\frac{1}{2}R_n$, 此后随电流的进一步增大,电阻单调地增加趋于一极大值。实验表明,上述电阻变化的一般趋势是对的,但对锡线观察到的电阻跃变不是 $\frac{1}{2}R_n$, 而是近于 $0.8R_n$[16]。斯考特(Scott)对铟进行了实验[17],发现 R/R_n随导线半径的增大而减小。理论和实验的这种分歧,可能是因为导电电子在各相间界面处散射,从而导致电阻的增大。

第六节 界 面 能

第三节的理论给出正常畴体积分数 η 随外场 H_0 而变的关系,但不能给出畴的绝对大小值。为得到畴的大小,需要引入界面能的概念,即在中间态 N-S 界面上存在界面能,正像液体-蒸气界面上存在表面能(表面张力)那样。事实上朗道在提出中间态 N-S 分层的畴理论时,就假设有这种界面能,而且他假设是正的界面能。设以 σ_{NS} 表示单位面积上的界面能,为分析方便起见,将 σ_{NS} 写为

$$\sigma_{NS} = \frac{1}{2}\mu_0 H_C^2 \delta \tag{4-43}$$

δ 称为界面能参量,具有长度的量纲。

朗道考虑在均匀横场中一个厚度为 d 的无限大平板,设 N-S 畴的周期为 a(见(4-9)式),则每单位表面积的平板内所包含的 N-S 界面总面积应为$\frac{2d}{a}$, 因此 N-S 界面对单位表面积平板自由能的贡献为

$$F_1 = \frac{1}{2}\mu_0 H_C^2 \delta \cdot \frac{2d}{a} \tag{4-44}$$

和 a 有关的对系统自由能的贡献还来自其它两个方面,其一,来源于平板外表面附近磁场的不均匀性;其二,来源于平板内表面附近正常区的展宽所引起的附加能量,而这两者距表面内外的距离大约为周期长度 a 的数量级(见本章第二节),因此朗道把这些贡献写成如下形式

$$F_2 = \frac{1}{2}\mu_0 H_C^2 \cdot 2a \cdot f(h) \tag{4-45}$$

其中 $h \equiv H_0/H_C$,于是在单位面积平板自由能中和 a 有关的各项之和为

$$F_1 + F_2 = \mu_0 H_C^2 \left[\frac{d\delta}{a} + af(h)\right] \tag{4-46}$$

热力学平衡态应对应于自由能极小值,将(4-46)式对 a 求微商并令其等于零,即得

$$a = \left[\frac{d\delta}{f(h)}\right]^{1/2} \tag{4-47}$$

其中 $f(h)$ 作为数值函数已被详细计算并列成了表[19]。因此对于给定的外场值,由(4-47)式即可求得一个热力学平衡态下的周期长度 a 值。另外,在横场无限大平板情况下 $n = 1$(见表(4-1)),于是由(4-20)即得

$$\eta = \frac{H_0}{H_C} = h$$

在平板情况下 $\eta = \frac{a_s}{a}$，所以得

$$\frac{a_s}{a} = h \tag{4-48}$$

由此即可求出 a_n 和 a_s。例如，对于厚度 $d = 10^{-1}$ 厘米，界面能参数 $\delta = 500\text{Å}$，当 $h=0.45$ 时，数值计算得出 $a = 1.5 \times 10^{-2}\text{cm}$，$a_n = 6.7 \times 10^{-3}\text{cm}$，$a_s = 8.3 \times 10^{-3}\text{cm}$。实验上不仅观察到了 N-S 分层结构，而且测出的畴周期长度和理论近似符合，所以可以说，**朗道中间态畴理论的成功是 N-S 界面存在界面能的一个证明。**

超导相变时存在着"过冷"现象也表明有 N-S 界面能存在。对于纯铝和纯锡测量其磁化曲线表明[20]，当外加磁场 H_0 从 $H_0 > H_C$ 开始下降经 $H_0 = H_C$ 时，发现样品继续处于正常态，直到 H_0 较 H_C 低到一定程度时，磁通量才逐渐被逐出，从而样品进入了中间态(当退磁因子 n 足够小时，它直接进入迈斯纳态)。这种现象和在液化温度以下蒸气的过冷状态相似。可以这样来解释超导"过冷"现象：超导体从正常态转变为超导态时，总是从局部(小区域)的超导成核开始的。当 $H_0 = H_C$ 时，如果发生超导成核，必然伴随有 N-S 界面出现；假如N-S界面具有正的界面能，则从热力学看来，成核是不利的。因为此时成核区域 δV 的吉布斯自由能应包含界面能 $A\sigma_{NS}$，即应为

$$g_s(H_C)\delta V + A\sigma_{NS}$$

又因为 $g_s(H_C) = g_n(H_C)$，所以成核区域的吉布斯自由能比不成核时要大，于是此时成核在热力学上是不稳定的。只有进一步降低外场，使成核区内吉布斯自由能密度进一步降低(参见第二章第二节)，才能补偿正的界面能而达成超导相变。所以超导"过冷"现象也是存在正的 N-S 界面能的证据。

关于 N-S 界面能的起源，我们将留待第六章再讨论。那里将表明，N-S 界面能的存在是皮帕尔德提出的超导电子相干范围的直接后果。

参 考 文 献

[1] Max Abraham and R. Becker. The Classical Theroy of Electricity and Magnetism, §3.1.5
[2] L. D. Landau. Phys. Z. Sowjet, 11(1937), 129
[3] L. D. Landau. J. Phys. USSR, 7(1943), 99. Nature (London), 141 (1938), 688
[4] A. Hubert. Phys. Status Solidi, 24(1967), 669
[5] H. Kirchner. Siemens Forsch-U. Entwickl. Ber., 1(1971), 39
[6] D.E. Farrell et al., J. Low Temp. Phys.,19(1975), 99
[7] R.N. Goren, M. Tinkham. J. Low Temp. Phys., 5(1971) 465
[8] F. Bitter. Phys. Rev., 38(1931), 1903
[9] H. Kirchner. Phys. Lett., 26A(1968),651
[10] R. Peierls. Proc, Roy Soc., A155(1936), 613
[11] F. London. Physica 3 (1936), 450
[12] D. Shoenberg. Superconductivity (Cambridge University Press, 1952) §2.5
[13] W. H. Keesom and J. A. Kok. Physica, 1(1934), 595; Commun. Phys Lab. Uuiv. Leiden, No. 232a
[14] F. London. Une Conception nouvelle de la Supraconductiblité, Paris: Hermann et Cie
[15] B. V. Makei. ЖЭТФ, 34(1958). 312

[16] L. W. Schubnikow, N. E. Alekseyevsky. Nature, 138(1936) 804. (也可见文献 [12], p.133)
[17] R.B. Scott. J. Res. Nat. Bur. Std., 41(1948), 581
[18] I. P. Krylov. Phys. Rev. (Soviet Scientific Reviews), Vol 2 (1980), 85 (ed. I. M. Khalatnikov)
[19] F. Haenssler, L. Rinderer. Helv. Phys. Acta, 40 (1967), 659
[20] 文献[12]的§4.6
[21] R. P. Huebener. Magnetic Flux Structures in Superconductors, Springer-Verlag, Berlin, Heidelburg, New York (1979)

第五章　超导电性的微观理论

前面几章所讲的超导电性宏观理论虽然取得很大成功，但是这些理论对超导电性的微观图象都不能给出明确的答案。二流体模型中所假设的超导电子究竟是什么？起源何在？直到50年代陆续发现的一些物理现象才为解决这些问题提供了线索。在此基础上，1957年巴丁、库珀和施瑞弗提出了超导微观理论（BCS 理论）。本章将依次讲这些重大实验发现及 BCS 理论。BCS 超导理论对于传统上的低温超导体给出了完好的描述。

第一节　同位素效应

大家知道，金属是由晶格点阵及共有化电子构成的，其中电子和电子之间，晶格离子与离子之间，电子与晶格离子之间都有相互作用。那么，其中哪一种相互作用对产生超导电性起了关键作用呢？同位素效应的发现对这一问题的解决起了重要作用。

1950 年，麦克斯韦[1]和雷诺兹（Reynolds）等人[2]同时从实验上分别发现，**超导体的临界温度与同位素的质量有关**，实验表明，

$$T_C M^\beta = \text{常数} \tag{5-1}$$

其中M表示同位素质量，而$\beta \approx 0.5$，但对于不同元素，β值不同(见表 5-1)。

表 5-1

元　　素	β
Hg	0.504
Sn	0.505
Tl	0.49
Zn	0.5
Pb	0.478

同位素效应对解决超导电性的微观图象提供了有益的线索。组成晶格点阵的离子质量的不同，无疑会造成晶格振动性质的不同。这样看来，这个实验表明，晶格振动对于电子向超导电子"有序"转变的过程是有影响的；设若超导电性可以视为发生在刚性点阵中，那么我们不能预期，组成这点阵的原子核质量会对超导电性质产生什么影响。因此，在解决超导电性微观理论的时候，我们必须顾及晶格点阵运动以及电子过程两个方面；这就从实验上启示人们，**电声相互作用**可能是决定超导转变的关键因素。事实上，弗列里希（Fröhlich）[3]在同一年已独立地提出了基于电声相互作用的一种超导态理论，这理论可预言有同位素效应。由于这理论不能得到迈斯纳效应等根本性原因，总的来讲它是不成功的，但是它所预言的同位素效应是最有价值的理论结果。从此，多数人相信电声子相互作用必是导致超导电性的主要原因。

最后我们指出，对于有些元素来讲，实验显示其β值偏离$\frac{1}{2}$甚远。例如，对于钼，$\beta = 0.33$[4]，此中原因尚有待进一步研究。

第二节 超导能隙

在50年代,人们逐渐认识到在超导基态及激发态之间有能隙存在。人们早已知道,在光频这样的高频范围,超导态的电阻和正常金属是一样的,而在50年代又发现,在绝对零度下从高频直到10^{13}Hz的频率范围,情况一直是如此。另一方面,从低频直到约9400MHz都保持着零电阻。所以人们可以预期,在约10^{10}Hz到10^{13}Hz之间可能出现某种量子过程,在这过程中,二流体模型中的超导电子吸收了量子化的能量而跃迁进入激发态,从而造成对电磁波的吸收。这就是说,这预示有超导能隙存在的可能。

证实有超导能隙存在的定量证据首先来自电子比热[5]。尽管早期的实验(见第二章第三节)及二流体模型(见第二章第五节)确认,超导态下的电子比热与T^3成正比,但是在50年代对电子比热所作的更精确的实验[5]表明,公式

$$c_{es} = a\gamma T_C e^{-bT_C/T}$$

更精确地反映了超导态下电子比热的规律。设在每一激发过程中所产生的统计独立"粒子"数为2(参见本章库珀对一节),那么易于看出,上述指数形式的比热说明能隙E_g为

$$E_g = 2bkT_C \qquad (5\text{-}2)$$

事实上,由统计力学知道,就每一独立的单"粒子"而言,在温度T下,处于能隙以上能级的粒子数与$\exp\{-E_g/2kT\}$成正比,因而激发这些"粒子"所要吸收能量的统计平均值及其对温度的微商(即比热)都应正比于因子

$$e^{-E_g/2kT} = e^{-bT_C/T}$$

这正是(2-20)式所包含的关键内容。由于$b \approx 1.5$,所以由比热实验得出

$$E_g = 2\Delta \approx 3kT_C \qquad (5\text{-}3)$$

进一步可以想见,当频率为ν的电磁波照射到超导体上时,如果电磁波光子能量$h\nu$等于或大于E_g,就可预期产生激发过程,而在由

$$h\nu_0 = E_g \qquad (5\text{-}4)$$

所决定的**临界频率**下,超导体就开始强烈吸收电磁波。这频率处于微波或远红外频谱部分。在50年代,实验技术已经可以检测在远红外区的低辐射强度,于是有很多工作直接探索能隙的存在[6]。实验上把红外辐射导入由超导材料造成的空腔中,使它在空腔内能经过一多次反射的途径,然后进入探测器(电阻测辐射热器)。典型的实验结果示于图5-1。此图表示了超导体处于超导态和正常态时反射系数之差(P_s-P_N)随频率的变化。可以看出,这些曲线的形状都大致相似,在频率ν_0处开始陡然下降为零(吸收"边"),这表示超导体开始强烈吸收电磁波。当$h\nu \gg E_g$时,和$h\nu$相比,能隙实际为零,由于这个原因,超导体在这些频段的行为,同正常金属实际上没有区别。

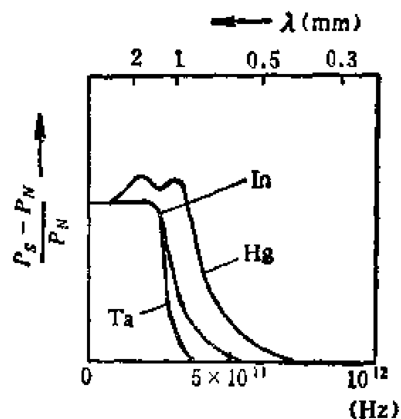


图5-1 超导态和正常态反射系数之差随频率的变化

实验表明，ν_0 随金属而异。就一特定金属而言，ν_0 与温度有关，当温度上升到接近临界温度时，ν_0 趋于零，在比 T_C 低很多时，ν_0 实际上为常数。由各种金属的 ν_0 的数量级($\approx 10^{11}$Hz)可知，超导能隙的数量级约为 10^{-4} 电子伏(指传统上的低温超导体)。

第三节　超导态微观理论建立中应顾及的基本事实

由于在近半个世纪中许多物理学家科研成果的积累，到本世纪 50 年代，建立超导微观理论的时机已经逐渐酝酿成熟。当时人们所认识到的重要的超导性质是:

1. 零电阻效应;
2. 迈斯纳效应;
3. 超导态下电子比热的指数规律;
4. $T = T_C$ 超导-正常相变时电子比热跳跃(第二章第三节);
5. 微波吸收"边"效应;
6. 同位素效应
7. 皮帕尔德非局域效应(第三章第七、八节);
8 正常区及超导区之间的界面能(第四章第六节);
9. 正常-超导相变前后晶体结构无变化。最后一点的情况是，当金属冷却到临界温度以下时，无论在晶格点阵的对称性上或实际的晶格常数上都没有改变。那些与晶格点阵振动有关的特性，如德拜温度和晶格比热也都未变。

在第二章第五节讨论二流体模型时已然指出，超导相的秩序度是由超导相中的电子发生某种有序变化引起的，而上述 7、8 两条事实更显示出这种有序是长程序(相干长度约 10^{-4} 厘米); 3、5 两条则进一步表明超导态电子能谱中有能隙存在。所有这些都表明，在超导态中，传导电子的行为发生了某种深刻的变化。

其次，同位素效应反映出电声作用在导致超导态时起着关键作用，这就为寻求超导体哈密顿量提供了重要线索。

最后，任何一个成功的微观理论，还必须能在统一的微观物理图象基础上解释零电阻效应、迈斯纳效应以及从正常态向超导态的相变性质(第二章第三节)等基本实验事实。

这就是在建立超导微观理论时人们对超导电性所具有的基本认识。1950 年弗列里希所提出的理论成功之点在于指出了，导致正常金属电阻的电子-声子相互作用正是导致超导电性的原因，并且预言了同位素效应。但是这个理论不能导出超导态的基本电磁性质和热学性质等，这当然不能认为是成功的超导理论，当时妨碍继续前进的主要问题是有关超导态的物理图象不清楚，比如，二流体模型中所假设的超导电子究竟是什么？库珀 (Cooper) 认识到探索超导态物理图象的重要性，并对彼此有净吸引作用的一对电子的问题进行了理论研究，从而提出了**库珀对**的概念。这种电子对具有在实际位置空间**中电子间的相关性**，于是皮帕尔德所指出的长程序、相干长度概念立即有了鲜明的物理图象。既然库珀对是一种束缚态，于是能隙概念也是十分自然的事了。继这一突破之后，巴丁、库珀、施瑞弗三人在此二体问题基础研究了多电子系统问题，终于使人清楚地看出这种束缚电子对的集合态导致了超导电性。在本章的以下几节，我们就来叙述这个超导电性微观理论的基本概念及其对实验事实的定量解释。

第四节 库 珀 对

1956 年库珀[7]完成了导致超导微观理论的关键的一步。在对一个简单的双电子模型进行计算之后，库珀指出，**只要这两个电子间存在有净的吸引作用，不论这种作用多么弱**，其结果**就能形成电子对束缚态**。我们将在以后再谈导致这种净吸引作用的起因，本节先讲库珀对的概念。

库珀的简单模型是这样的：设想在绝对零度下把两个额外的电子加到金属中，假定这金属中原有的电子在动量空间中的费米球并未因这两个额外电子的引入而发生变化，它们只是形成了安稳的"**费米海**"背景，并通过泡利原理对这两个电子起作用，于是这两个电子只能去占据 $k > k_F$ 的那些态；这样，库珀就把多体问题(金属中很多很多的电子再加上外来的两个电子）化为二体问题了。现在假设在这两个额外电子之间存在着净的吸引作用，再根据电子服从费米统计建立双电子波函数，并由量子力学波动方程求解其能谱。至于电子间这种相互作用的性质，当时人们预期可能是由声子和屏蔽库仑场引起的，我们暂先不谈。

忽略晶体能带结构而以体积为 Ω 的盒子代替固体中周期性离子位势（在以下计算中，令 $\Omega = 1$)，自然可取如下的态叠加作为这两个电子的系统的波函数

$$\psi = \sum_{k} a_{k} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_1} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_2} = \sum_{k} a_{k} e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)} \tag{5-5}$$

这里为简单起见，一开始就假设了两个电子具有动量的大小相等而方向相反的态。以后我们会指出，这样的电子对束缚态具有最低能量(参看本节小字部分)。

熟悉量子力学的读者当然知道，我们理应选取空间及自旋波函数适当乘积的反对称总波函数，这可对 ψ 作如下改变

$$\psi_0(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2) = \Big[\sum_{|\boldsymbol{k}|>k_F} a_{\boldsymbol{k}} \cos\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)\Big] (S_{+\frac{1}{2}}S_{-\frac{1}{2}} - S_{-\frac{1}{2}}S_{+\frac{1}{2}}) \tag{5-6}$$

此式右方求和中 $\cos\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)$ 是电子坐标的对称函数，而 $(S_{+\frac{1}{2}}S_{-\frac{1}{2}} - S_{-\frac{1}{2}}S_{+\frac{1}{2}})$ 是电子自旋的反对称函数，是**单一态自旋函数**；这样，ψ_0 自然是反对称波函数。还有另一种可能性，即采用 $\sin\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)$ 与对称三重态自旋函数的乘积（参见布洛欣采夫著《量子力学原理》第二十二章)，但是当设两电子间具有吸引相互作用时，我们可以预期，取单一态自旋函数(即两个电子的自旋相反)的总波函数具有较低的能量。

这个双电子系统的薛定谔方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi_0 + V(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)\psi_0 = E\psi_0, \tag{5-7}$$

其中 $V(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)$ 代表两电子间的吸引位势。将(5—6)代入(5—7)，可以得到

$$(E - 2\varepsilon_{\boldsymbol{k}})a_{\boldsymbol{k}} = \sum_{|\boldsymbol{k}'|>k_F} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} a_{\boldsymbol{k}'} \tag{5-8}$$

其中 $\varepsilon_{\boldsymbol{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$，$V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}$ 是相互作用的吸引位势矩阵元，它标志着将一对电子从 $(\boldsymbol{k}', -\boldsymbol{k}')$ 的动量态散射到 $(\boldsymbol{k}, -\boldsymbol{k})$ 的动量态的位势强度(注意，在单个散射中，这对电子的**总动量守恒**)。在一般情况下，散射位势 $V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}$ 与 $\boldsymbol{k}$ 及 $\boldsymbol{k}'$ 有关，这个问题难于求解。于是库珀引入了如下的简

化近似

$$V_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}=\begin{cases}-V, & 若\ k_F\leqslant|\boldsymbol{k}|,|\boldsymbol{k}'|\leqslant k_m\\ 0, & 在其它情形中\end{cases} \tag{5-9}$$

k_m 满足 $\frac{\hbar^2}{2m}(k_m^2-k_F^2)\simeq\hbar\omega_c$($\omega_c$ 称为截断频率)。这就是说,只在费米能 E_F 以外 $\hbar\omega_c$ 的能量间隔之内两电子之间才具吸引作用。弗烈里希和巴丁的理论[8,9]确实论证了两电子应约制在费米表面附近的一薄层能壳内,而截断频率约为德拜频率(ω_D)的数量级,因而

$$\frac{\hbar^2}{2m}(k_m^2-k_F^2)\simeq 0.2$$

电子伏。关于弗烈里希和巴丁的这个理论,我们在下一节将稍加谈及。现在我们把(5-9)代入(5-8),即得

$$(E-2\epsilon_{\boldsymbol{k}})a_{\boldsymbol{k}}=-V\Sigma a_{\boldsymbol{k}'}$$

或写为

$$a_{\boldsymbol{k}}=V\frac{\Sigma a_{\boldsymbol{k}'}}{2\epsilon_{\boldsymbol{k}}-E} \tag{5-10}$$

两边对 $\boldsymbol{k}$ 求和,并消去公因子,即得

$$\frac{1}{V}=\sum_{k_F<|\boldsymbol{k}|<k_m}\frac{1}{2\epsilon_{\boldsymbol{k}}-E} \tag{5-11}$$

以积分代替求和,有

$$\frac{1}{V}=N(0)\int_{E_F}^{E_F+\hbar\omega_c}\frac{d\epsilon}{2\epsilon-E}=\frac{1}{2}N(0)\ln\frac{2E_F+2\hbar\omega_c-E}{2E_F-E} \tag{5-12}$$

其中 $N(0)$ 代表费米面电子的态密度(对每单个自旋而言)。如果 $N(0)V\ll 1$,也就是说在**弱耦合极限**下,我们由(5-12)就可得到

$$E\simeq 2E_F-2\hbar\omega_c e^{-2/N(0)V} \tag{5-13}$$

注意,在得到此式时,我们于(5-12)的计算中假设了在 $E_F<\epsilon_{\boldsymbol{k}}<E_F+\hbar\omega_c$ 的间隔中(注意 $\hbar\omega_c\ll E_F$)$N(\epsilon_{\boldsymbol{k}})$ 变化很缓慢,所以用 $N(0)(=N(E_F))$ 代替了 $N(\epsilon_{\boldsymbol{k}})$。

由(5-13)式可见,存在着一个电子对束缚态,其能量比 $2E_F$ 低 Δ,而 Δ 为

$$\Delta=2\hbar\omega_c e^{-2/N(0)V} \tag{5-14}$$

我们已然指出,这两个额外电子只能去占据 $|\boldsymbol{k}|>k_F$ 的态,如果没有彼此间相互作用的吸引位势 V,那么,这两个电子的能量必然超过 $2E_F$。库珀分析的最重要的结果是:**当这两个电子间出现吸引位势 V 时,不论 V 多么小,都存在一个以大小相等而方向相反的动量(且具有相反自旋)而形成的电子对束缚态**,这时相互吸引位势所引起的位能降低超过了这两个电子动能比 $2E_F$ 多出的量,结果总能量 E 比 $2E_F$ 为低。根据这一结果,库珀认为可能出现一种正常金属**费米海的不稳定性**,因为金属中的原有电子有可能重新组合它们自己,使每对电子进入库珀对态,从而使多体系统进入比"费米海"能量更低的稳定状态。人们预期这将导致出现超导基态。

现在我们研究一下库珀对的波函数。由(5-6)及(5-10)可以看到,它与下列因子成正比:

$$\sum_{|\boldsymbol{k}|>k_F}\frac{\cos\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)}{2\xi_{\boldsymbol{k}}+\Delta} \tag{5-15}$$

其中 $\xi_k = \epsilon_k - E_F$ 代表来自费米能计起的动能。由于(5-15)只与 ξ_k 有关$\left(注意\ \epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)$，所以波函数空间部分是球对称的，是 S 态，而如前面已谈到的自旋部分是单一自旋态(反平行自旋耦合)。

注意在(5-15)中有权重因子 $(2\xi_k + \Delta)^{-1}$，当 $\xi_k = 0$ 时，这权重因子具有最大值 $1/\Delta$，这就是说，在费米能处的电子态权重最大，当 ξ_k 很大时权重变得很小。可以说，在 E_F 之上能量间隔约为Δ的范围内的电子态对于形成电子对束缚态具有较大贡献。当 $N(0)V \ll 1$ 时，由(5-14)可看出，$\Delta \ll \hbar\omega_c$，这就是说，起主要作用的态是在 E_F 之上一个很薄的能壳内。由此不难理解，尽管(5-9)的假设很粗糙，但预计不会对结果有很大影响。

对于库珀对扩展范围的线度可作如下估算。应用量子力学测不准关系

$$\Delta x \sim \frac{\hbar}{\Delta p}$$

而

$$\Delta p \sim \frac{\Delta}{v_F},\ \Delta \sim kT_C$$

所以可有

$$\Delta x = \xi_0 = a\hbar v_F / kT_C \tag{5-16}$$

ξ_0 表示库珀对波函数的局域化范围，(5—16)中 a 的数量级为1。数值估计表明 $\xi_0 \approx 10^{-4}$ 厘米，这和皮帕尔德相干长度的数量级一致。注意，这一大小远比粒子间平均距离大得多，所以如果金属内诸电子形成库珀对，各库珀对波函数会有大量的重叠。(在高温氧化物超导体，情况有所不同，参见第七章)。

总括来说，库珀证明了，只要这额外的两电子间具有净的吸引作用，不论这种作用多么弱，都会造成费米海的一种不稳定性，因为至少有形成一个束缚对态的可能性。这是费米统计和具有费米海背景的结果[10]，如果没有费米海中的其它电子，就不会产生库珀束缚态。

我们说明一下当两电子总动量 $\hbar\boldsymbol{K} = 0$ 时，由吸引位势引起的能量降低最大。设两电子动量分别为 $\hbar\boldsymbol{k}_1$ 和 $\hbar\boldsymbol{k}_2$(可取 $\hbar = 1$ 单位制，所以今后有时略去 $\hbar$ 而不写)，而 $\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2 = \boldsymbol{K}$，如图5-2所示。

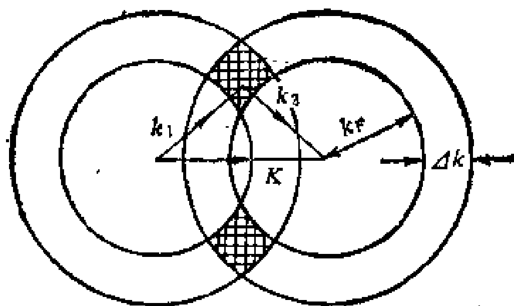


图 5-2 构图说明 $k = 0$ 时能量降低最大

在散射过程中两电子总动量 $\boldsymbol{K}$ 守恒。$\boldsymbol{k}_1$，$\boldsymbol{k}_2$ 的各允许值都可用图5-2的构图表示出来。这些动量都起止于横截面为阴影区的一个环内。满足 $\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2 = \boldsymbol{K}$ 的对的数目与这个环的体积成正比。很易看出，当 $\boldsymbol{K} = 0$ 时，这体积有一极大值，此时这个环就成为一个厚度为 Δk 的完整球壳。$\boldsymbol{K} = 0$ 表示两电子的动量大小相等、方向相反。上面的讨论表明，当库珀对波函数中的配对态是 $(\boldsymbol{k}, -\boldsymbol{k})$ 对态时，在各对态间可允许的散射过程数目最大。由于净吸引作用所引起的能量减小的量与可允许的散射事件的数目成正比，所以可以预期，在波函数(5-5)中只取 $(\boldsymbol{k}, -\boldsymbol{k})$ 态叠加所得到的能量降低最大。

第五节　电子间吸引相互作用的起源

如果只是一个单纯的电子气系统，那么电子间只存在库仑排斥作用 $V(r)=e^2/r$[注] 而矩阵元

$$V_{kk'}=V(k'-k)=\int e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}V(r)e^{i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}}d\boldsymbol{r}=\int V(r)e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}d\boldsymbol{r}$$

其中 $\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}$，于是有

$$V(q)=\frac{4\pi e^2}{\Omega q^2}=\frac{4\pi e^2}{q^2} \tag{5-17}$$

这里最后一步是取$\Omega=1$的归一化体积得到的。如果考虑到介质屏蔽作用，则在费米-托马斯(Fermi-Thomas)近似下有

$$V(\boldsymbol{q})=\frac{4\pi e^2}{q^2+k_s^2} \tag{5-18}$$

$(1/k_s)\sim 1$埃是屏蔽长度。

单纯的库仑排斥作用不能形成库柏对。只有当电子与其它粒子(或元激发)系统存在耦合的条件下，才可望电子之间产生某种吸引作用，而当这种吸引足以克服电子之间的排斥从而使金属内电子间有净的吸引作用时，才能形成库珀对。1950 年弗烈里希[2]首先提出，固体中电子与声子的耦合可以使电子之间产生吸引作用。简单说来，这个物理概念是这样的：当一电子行经**可极化**的晶格点阵时，正的离子点阵会发生形变，因为正离子向这个电子所在的位置附近靠拢可降低其静电能。这样，在这电子附近就造成局部正电荷密度的增加，而这就使第二个电子向这个区域靠近。于是，由于晶格的极化，在这两个电子间产生了一种有效的吸引作用。自然，若联系于电子运动的频率超过了晶格振动的特征频率，那么，晶格就无法跟随电子而变形，这就得不到两电子之间的吸引了。

弗烈里希[8]、巴丁和潘斯(Pines)[9]对耦合的电声系统作了仔细分析。下面我们求由声子作媒介引起的电子-电子间间接相互作用矩阵元。设两电子在初态 i 中处于平面波态 $(\boldsymbol{k},-\boldsymbol{k})$，具有能量 $E_i=2\epsilon_k$（注意，ϵ_k 是 k 的偶函数）；两电子的终态 f 处于平面波态 $(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},-\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})$，具有能量 $E_f=2\epsilon_{k+q}$。我们将电子声子作用，H_{ep}，当作一个很小的量，并取电声作用微扰二级矩阵元[11]来计算上述电子-电子相互作用矩阵元。服从动量守恒的、微扰二级矩阵元中的中介态有两个，如图 5-3 所示。其中实线代表电子，波纹线代表声子。注意，此图纯属从形式的观点来表示二级微扰论的能量，把它看作是声子的虚发射和再吸收。两

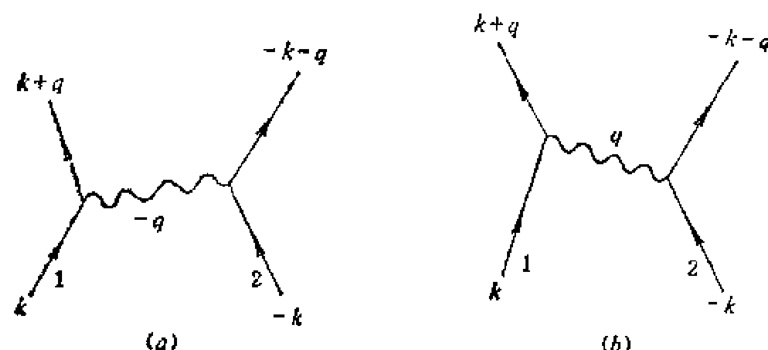


图 5-3　以声子为媒介的电子间相互作用

[注]　超导微观理论文献中，一般采用高斯电磁单位制，本章采用此单位制。

个中介态是:

中介态 m_1: 电子 1 发射一个声子 $-\boldsymbol{q}$,跃迁到 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}$ 态,而电子 2 仍处于 $-\boldsymbol{k}$ 态。这个中介态的能量是 $E_{m_1}=\varepsilon_{k+q}+\varepsilon_k+\hbar\omega_q$($\omega_q$ 是 q 的偶函数)。

中介态 m_2: 电子 2 发射一个声子 $\boldsymbol{q}$,跃迁到$-\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}$态,而电子 1 仍处于 $\boldsymbol{k}$ 态。这个中介态的能量是 $E_{m_2}=\varepsilon_k+\varepsilon_{k+q}+\hbar\omega_q$。

由电声耦合 i 及 f 态的微扰论二级矩阵元是

$$\langle f|H_{\text{间接作用}}|i\rangle=\sum_m\langle f|H_{ep}|m\rangle\frac{1}{2}\left(\frac{1}{E_f-E_m}+\frac{1}{E_i-E_m}\right)\times\langle m|H_{ep}|i\rangle$$

以上述 $E_i, E_f, E_{m_1}, E_{m_2}$ 代入,即得

$$\langle f|H_{\text{间接作用}}|i\rangle=\frac{2\hbar\omega_q|M_q|^2}{(\varepsilon_{k+q}-\varepsilon_k)^2-(\hbar\omega_q)^2}\tag{5-19}$$

其中 M_q 是电子发射或吸收一个波矢为 $\boldsymbol{q}$ 的声子的单散射中的电声矩阵元。若引入

$$\hbar\omega=\varepsilon_{k+q}-\varepsilon_k\tag{5-20}$$

$\hbar\omega$ 代表电子 1 从态 i 跃迁到 f 时的能量变化。则(5-19)又可写为

$$\langle f|H_{\text{间接作用}}|i\rangle=\frac{2\omega_q|M_q|^2}{\hbar(\omega^2-\omega_q^2)}\tag{5-21}$$

(5-19)或(5-21)就是由于由声子的间接作用,使具有动量 $(\boldsymbol{k}, -\boldsymbol{k})$ 的电子散射到 $(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}, -\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})$ 态的有效矩阵元。

自(5-19)看出,如果 $|\varepsilon_{k+q}-\varepsilon_k|<\hbar\omega_q\approx k\Theta_D$($\Theta_D$ 为德拜温度),那么由声子引起的电子间间接相互作用为负,即为吸引作用。自(5-21)看出,这一条件也可表示为 $\omega<\omega_q\sim\omega_D$($\omega_D$ 为德拜频率,由 $\hbar\omega_D=k\Theta_D$ 定义),即和电子跃迁相对应的频率 ω 要小于晶格振动的特征频率,才能通过晶格振动产生电子间吸引作用,这和本节开始时的定性分析一致。

由此可见,库珀问题中的截断频率和德拜频率 ω_D 是同数量级。

自然,不仅声子可以作为引起电子间间接相互作用的媒介,电子与其它元激发系统存在耦合也是可能达到这种相互作用的途径,这其它元激发系统可以是其它带中的电子激发或物质结构中其它部分电子激发以及磁介质中自旋波等。

第六节　绝对零度下的BCS理论(一)——超导基态波函数

在库珀问题中,于费米海之外只包含了两个相互有净吸引的电子,由此库珀指出,正常金属费米海将表现出不稳定性,预期这种不稳定性和超导相的形成有关。然而金属中参与相变的电子数目是大量的,所以下一个步骤就是要把库珀简单结果推广到多电子系统。巴丁、库珀、施瑞弗完成了这一工作,他们的理论称为 BCS 理论[12]。

BCS 超导电性理论的基本假设是认为: **超导电性的基本特征是由库珀二体关联(对关联)所引起的,而取总动量为零及单一态自旋波函数的对来处理这种二体关联。** 这是很自然的,因为既然使两个电子进入库珀对态可以降低系统的能量,那么,在费米面附近的金属中电子都可能参与这种二体关联过程,直到达到一种新的平衡相,因而可以预期,超导相与正常相能量之差就来源于哈密顿量中只对二体关联态有贡献的那些项(哈密顿量中其它项对两相能量差无贡献)。这就指明了如何去求与正常-超导相变相关的哈密顿量。

当然,这个理论的基本前提是电子间存在某种吸引相互作用。我们在第五节已经讨论了

由声子引起的电子间吸引作用。从(5-19)看出，如果我们只注意那些满足 $|\epsilon_k - E_F| \lesssim k\Theta_D$ 的靠近费米面的电子态，那么由声子耦合的电子间相互作用矩阵元为负，而且约等于

$$-\frac{2|M_q|^2}{\hbar\omega_q}$$

BCS 提出的超导电性判据是

$$-V = \left\langle -\frac{2|M_q|^2}{\hbar\omega_q} + \frac{4\pi e^2}{\kappa^2} \right\rangle_{平均} < 0 \tag{5-22}$$

这里第二项是电子间屏蔽库仑作用(在费米-托马斯近似下有 $\kappa^2 = q^2 + k_s^2$，见(5-18)，$\langle\cdots\rangle_{平均}$ 表示对参与这种过程的所有电子态取平均。$-V<0$ 就是电子间存在净吸引的条件，因而可合理地作为出现二体关联、产生超导电性的判据。

引入二次量子化标符 $C^*_{k,\sigma}, C_{k,\sigma}$，它们分别表示电子产生算符和电子消灭算符，这些电子处于动量为 $\boldsymbol{k}$ 的布洛赫态，自旋为 σ，它们满足如下的费米对易关系：

$$[C_{k,\sigma}, C^*_{k',\sigma'}]_+ = \delta_{kk'}\delta_{\sigma\sigma'} \tag{5-23}$$

$$[C_{k,\sigma}, C_{k',\sigma'}]_+ = 0 \tag{5-24}$$

而

$$n_{k,\sigma} = C^*_{k,\sigma}C_{k,\sigma} \tag{5-25}$$

表示单粒子数算符。在实际问题中使一对电子从 $(\boldsymbol{k}_1\sigma_1, \boldsymbol{k}_2\sigma_2)$ 态散射到 $(\boldsymbol{k}_1'\sigma_1, \boldsymbol{k}_2'\sigma_2)$ 态的相互作用位势(图 5-4)中包含算符

$$C^*_{k_2'\sigma_2}C_{k_2\sigma_2}C^*_{k_1'\sigma_1}C_{k_1\sigma_1}$$

而动量守恒要求

$$\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2 = \boldsymbol{k}_1' + \boldsymbol{k}_2' \tag{5-26}$$

为使从相互作用得到的能量降低为极大，BCS 在库珀问题的基础上，把超导基态设想为只由单电子态的配对所形成，就是说，在超导基态中只包含单电子态是成对地被占据（或成对地不被占据）的位形；如果 $\boldsymbol{k}\uparrow$ 被占据，那么 $-\boldsymbol{k}\downarrow$ 也被占据，如果 $\boldsymbol{k}\uparrow$ 态空着，那么 $-\boldsymbol{k}\downarrow$ 也空着。因此，BCS 引入了一组"对"产生算符，与每一动量 $\boldsymbol{k}$ 值对应的产生算符是

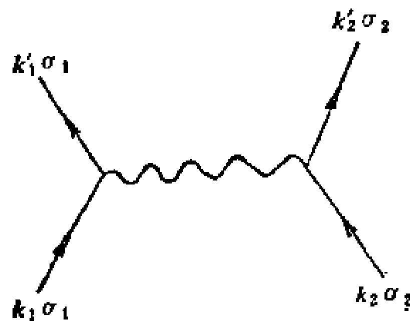


图 5-4 两电子间相互作用示意图

$$b_k^* = C^*_{k\uparrow}C^*_{-k\downarrow} \tag{5-27}$$

相应的消灭算符为

$$b_k = C_{-k\downarrow}C_{k\uparrow} \tag{5-28}$$

BCS 采用了类似哈垂（Hartree）近似的方法建立超导基态波函数，即认为：不同动量 $\boldsymbol{k}$ 的对态 $(\boldsymbol{k}\uparrow, -\boldsymbol{k}\downarrow)$ 被占据的情况是互相独立的，并引入 v_k 代表发现 $\boldsymbol{k}$ 对态被占据的几率振幅，u_k 为发现 $\boldsymbol{k}$ 对态未被占据的几率振幅(注意，不考虑 $\boldsymbol{k}\uparrow$ 被电子占据，而 $-\boldsymbol{k}\downarrow$ 空着的位形)；这样，在 BCS 建立的波函数中与每一动量 $\boldsymbol{k}$ 相应的部分分解为两部分

$$v_k\phi_1 + u_k\phi_0 \tag{5-29}$$

在 ϕ_1 中，由 $\boldsymbol{k}$ 标志的对态一定被占，而在 ϕ_0 中这对态是空的。归一化条件要求

$$u_k^2 + v_k^2 = 1 \tag{5-30}$$

按照类似哈垂近似的精神，超导基态的整个波函数就表示为各个对态的乘积：

$$\Psi_{BCS} = \left\{\prod_k (u_k + v_k b_k^*)\right\}\Phi_0 \tag{5-31}$$

其中 Φ_0 表示"真空态",即没有电子的态。

要点就是 BCS 考虑了一个简化的问题：在基态波函数中只包括态是成对地被占着(或空着)的位形。与这种考虑相应的相互作用位势是

$$V_{简化}=-\sum_{k,k'}V_{kk'}C^*_{k'\uparrow}C^*_{-k'\downarrow}C_{-k\downarrow}C_{k\uparrow} \tag{5-32}$$

$k'=k+q$ (参见图 5-3)。或写为

$$V_{简化}=-\sum_{k,k'}V_{kk'}b^*_{k'}b_k \tag{5-33}$$

相应的哈密顿量为

$$H_{简化}=\sum_k 2\epsilon_k b^*_k b_k-\sum_{k,k'}V_{kk'}b^*_{k'}b_k \tag{5-34}$$

这里相对费米能 E_F 计算电子能量。而

$$b^*_k b_k=C^*_{k\uparrow}C^*_{-k\downarrow}C_{-k\downarrow}C_{k\uparrow}=C^*_{k\uparrow}C_{k\uparrow}C^*_{-k\downarrow}C_{-k\downarrow}=n_{k\uparrow}n_{-k\downarrow}$$

所以 $H_{简化}$ 中第一项当然就是通常的单电子布洛赫能量。由于已设 $k\uparrow$, $-k\downarrow$ 只能成对地被占据,所以第一项前面有一因子2(注意, ϵ_k 是 k 的偶函数)。

下面我们就来求这个超导基态波函数,并在下节求它相对于正常费米海的能量降低,前面已经讲过,对于只有一个对态可发生占据的情况有

$$\Psi=v_k\phi_1+u_k\phi_0 \tag{5-29}$$

类似地,对于只有两个对态可发生占据的系统,则可把Ψ分解为

$$\Psi=v_k v_{k'}\phi_{11}+v_k u_{k'}\phi_{10}+u_k v_{k'}\phi_{01}+u_k u_{k'}\phi_{00} \tag{5-35}$$

其中 ϕ_{11} 表示以 k 及 k' 标志的对态均被占据的函数, $\phi_{10}, \phi_{01}, \phi_{00}$ 的意义可类推。现在以此波函数Ψ计算哈密顿(5-34)的能量 W,它显然可写为

$$W=2\sum_k \epsilon_k v_k^2-\sum_{k,k'}u_k v_k u_{k'}v_{k'}V_{kk'} \tag{5-36}$$

其中第一项的意义显然是所有对的动能, v_k^2 表示"对"占据的几率。第二项表示由电子间相互散射作用引起的位能;若要从 k 对态散射到 k' 对态,则必须在初态时以 k 标志的对态是被占据的,而以 k' 标志的对态是空着的; 在末态则必须是以 k 标志的对态是空态, 而以 k' 标志的对态是被占据的, 于是利用(5-35)或可以看出, (5-36)中第二项的系数确实应是 $u_k v_k u_{k'} v_{k'}$。下面的工作就是使能量 W 具有极小值,以定出 u_k 和 v_k。

令
$$v_k^2=h_k \tag{5-37}$$
则
$$u_k^2=1-h_k$$

于是(5-36)式可表示为

$$W=2\sum_k \epsilon_k h_k-\sum_{k,k'}[h_k(1-h_k)h_{k'}(1-h_{k'})]^{\frac{1}{2}}V_{kk'} \tag{5-38}$$

所以

$$\frac{\partial W}{\partial h_k}=2\epsilon_k-\left\{\sum_{k'}V_{kk'}[h_{k'}(1-h_{k'})]^{\frac{1}{2}}\right\}\frac{1-2h_k}{[h_k(1-h_k)]^{\frac{1}{2}}}$$

或写为

$$\frac{\partial W}{\partial h_k}=2\epsilon_k-\Delta_k\frac{(1-2h_k)}{[h_k(1-h_k)]^{\frac{1}{2}}} \tag{5-39}$$

其中

$$\Delta_k = \sum_{k'} V_{kk'}[h_{k'}(1-h_{k'})]^{\frac{1}{2}} \tag{5-40}$$

W具有极小值的条件为 $\frac{\partial W}{\partial h_k}=0$，由此即可求出

$$h_k = v_k^2 = \frac{1}{2}\left[1-\frac{\epsilon_k}{(\Delta_k^2+\epsilon_k^2)^{\frac{1}{2}}}\right] \tag{5-41}$$

而

$$u_k^2 = 1-h_k = \frac{1}{2}\left[1+\frac{\epsilon_k}{(\Delta_k^2+\epsilon_k^2)^{\frac{1}{2}}}\right] \tag{5-42}$$

为确定 h_k，还要求出 Δ_k，它由(5-40)式确定。为简单起见，BCS 假设

$$-V_{kk'} = \begin{cases}-V, & -\hbar\omega_c < \epsilon_k, \epsilon_{k'} < \hbar\omega_c \\ 0 & \text{其它区域}\end{cases} \tag{5-43}$$

这里 ϵ_k 和 $\epsilon_{k'}$ 的值从费米能计起，ω_c 代表某种平均声子频率，叫作截断频率。(5-43)的意义是：在费米面附近能量宽度为 $2\hbar\omega_c$ 的能量壳内，$-V_{kk'}$ 是吸引作用，而且以平均矩阵元去代替 $V_{kk'}$，在这壳层之外则为零，这称为 BCS 截断。这个截断对应于使用相互作用是吸引的区域中的态来构成我们的波函数，而不混杂这区域以外的态。另外由于取平均，自然忽略了电子能带结构的细节。

以(5-43)代入(5-40)，考虑到(5-41)和(5-42)式，我们得到方程(5-40)的非零解为

$$\Delta_k = \begin{cases}\Delta, & \text{当 } |\epsilon_k| < \hbar\omega_c \\ 0, & \text{当 } |\epsilon_k| > \hbar\omega_c\end{cases} \tag{5-44}$$

而Δ满足方程

$$\Delta = V\sum_{k'}\frac{\Delta}{2(\epsilon_{k'}^2+\Delta^2)^{\frac{1}{2}}} \tag{5-45}$$

在这个简化的考虑下，$\Delta_k=\Delta$ 与 k 无关，所以可在(5-45)式左右两方消去 Δ，得

$$\frac{1}{V} = \sum_{k'}\frac{1}{2(\epsilon_{k'}^2+\Delta^2)^{\frac{1}{2}}} \tag{5-46}$$

以积分代替求和，即得

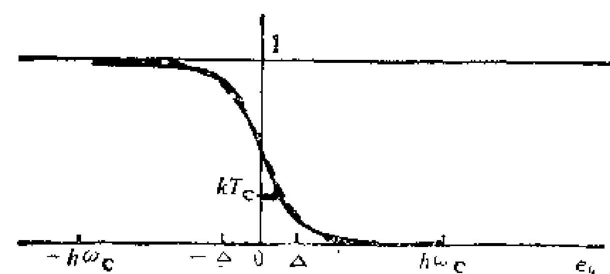
$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\hbar\omega_c}\frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2+\Delta^2}}$$

其中 $N(0)$ 代表在费米能 E_F 处的每单位能量布洛赫态密度(对单个自旋而言)，由此即得：

$$\Delta = \frac{\hbar\omega_c}{\mathrm{Sinh}\left[\frac{1}{N(0)V}\right]} \approx 2\hbar\omega_c e^{-\frac{1}{N(0)V}} \tag{5-47}$$

其中最后一个等式是在 $N(0)V \ll 1$ 的条件下得到的，即弱耦合情况。在许多情况下 $N(0)V \lesssim 0.3$，因此这个近似是合理的。

结合(5-41)，(5-42)和(5-47)，即可求出 h_k，从而超导基态波函数(5-31)就解决了。



其中虚线表示在 T_c 下的费米函数，实线表示 $T=0$ 下的超导基态对占据函数

图 5-5　对态占据函数h_k随ϵ_k的变化

图 5-5 表示了在超导基态中对态占据函数 h_k 随 ϵ_k 的变化。

我们看到，在费米能(即图中零点)以上离它较远处，“对态”占有的几率趋于零。这是合理的，因为不能预期超导基态（$T=0\mathrm{K}$）在这些能量范围内还有更高一些的占有几率。另一方面，在费米能以下离它较远处 $h_k \to 1$，这表示在费米海深处没有什么空位。为比较起见，在图5-5中还画出了 $T=T_c$ 时正常金属电子的费米分布函数(图中虚线)。我们看到，这两者十分相似。然而应该理解，在正常金属中是以**单电子**动量态**占有数**的改变来标志正常金属中电子系统随温度所发生的变化的，除服从泡利原理外，这些单电子动量态的占据是互不相干的。与此相反，超导基态波函数是(5-31)式，所有在其中的电子组态都是**相干叠加**，而且所涉及的配对态都是总动量为零及单一态自旋波函数。相对于正常金属情况而言，这是在**动量空间中的一种有序表现**。值得注意的是，在动量空间中超导态并无裂隙存在。

为了使读者对图5-5所示的对态占有几率的性质有更深的理解，我们再作如下说明。设想我们 $T=0\mathrm{K}$ 的费米球分布开始，如果在电子间出现了净吸引作用，那么，原属于金属内而动量略低于费米动量 $p_F=\hbar k_F$ 的两个电子可以转化为库珀对。根据库珀问题分析(第五节)这时相互吸引位势所引起的位能降低超过两电子动能的增加，于是会使电子系统降低其总能量。而既然这一对电子可以转化为库珀对，那么可以预期，许多对电子都会这样转化，以进一步降低电子系统的能量。但是从动量 $p<p_F$ 提出去形成库珀对的电子数是不可能不受限制的，因为形成了库珀对的这些电子就都要在各配对态间不断地发生散射(参考(5-6)式)，而若要使一对电子从（$\boldsymbol{k}_i\uparrow,-\boldsymbol{k}_i\downarrow$）态散射到（$\boldsymbol{k}_j\uparrow,-\boldsymbol{k}_j\downarrow$）态，就必须在开始时（$\boldsymbol{k}_i\uparrow,-\boldsymbol{k}_i\downarrow$）对态是被电子占据的，而（$\boldsymbol{k}_j\uparrow,-\boldsymbol{k}_j\downarrow$）态是空着的。但是，当有越来越多的电子形成了库珀对时，发现（$\boldsymbol{k}_j\uparrow,-\boldsymbol{k}_j\downarrow$）各态空着的机会就变得越来越小了，于是可发生的散射过程数目就减少了，这自然使由负位能所引起的能量降低也随之减小。如果达到这样一种情况，这时位能的降低已不足以超过动能的增加，形成更多的库珀对对整个电子系统就不再有利了。能量上的有利因素与不利因素两种趋势应达成一种平衡。从数学上看，这就是由 $\dfrac{\partial W}{\partial h_k}=0$ 所确定的**平衡分布** h_k，即(5-41)式，也就是图5-5表示的对态占有几率分布，这种分布几率，对于电子系统的能量最有利。

第七节　绝对零度下的 BCS 理论(二)——超导基态能量

我们在第六节已然定出超导基态波函数，现在我们就来计算超导基态相对于费米海的能量，亦即计算由(5-36)式所表示的能量减去正常金属费米海的能量。很易看出，$\Delta=0$ 就相当于正常金属，从而由(5-41)看出，这时有

$$h_k=\begin{cases}1, & \varepsilon_k<0\\ 0, & \varepsilon_k>0\end{cases} \tag{5-48}$$

以 h_k 的这些值形式地代入上节基态能量公式中，就得到正常金属费米海的能量。

先看动能部分，以 K_S 表示超导基态的动能，K_N 表示正常金属基态(费米海)的动能。由(5-38)式并注意到(5-48)，即有

$$\begin{aligned}K_S-K_N&=2\sum_{k<k_F}\epsilon_k(h_k-1)+2\sum_{|k|>k_F}\epsilon_k h_k\\&=2\sum_{|k|<k_F}|\epsilon_k|(1-h_k)+2\sum_{|k|>k_F}\epsilon_k h_k\end{aligned}$$

$$= 4 \sum_{|\boldsymbol{k}|>k_F} \varepsilon_{\boldsymbol{k}} h_{\boldsymbol{k}} \tag{5-49}$$

其中在得到最后一个等式时我们已经用了 $[1-h(-\varepsilon)] = h(\varepsilon)$ 的关系，即电子和空穴的分布函数对于费米表面是对称的。以

$$h_{\boldsymbol{k}} = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}}{(\Delta^2 + \varepsilon_{\boldsymbol{k}}^2)^{\frac{1}{2}}}\right]$$

代入 (5-49)，并以积分代替求和，即得

$$\begin{aligned} K_S - K_N &= 2 \sum_{|\boldsymbol{k}|>k_F} \varepsilon_{\boldsymbol{k}}\left[1 - \frac{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}}{(\Delta^2 + \varepsilon_{\boldsymbol{k}}^2)^{\frac{1}{2}}}\right] \\ &= 2N(0)\int_0^{\hbar\omega_c}\left[\varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{(\varepsilon^2+\Delta^2)^{\frac{1}{2}}}\right] d\varepsilon \\ &= \frac{\Delta^2}{V} - \frac{1}{2} N(0)\Delta^2 \end{aligned} \tag{5-50}$$

这里最后一步利用了 (5-47) 式 $\left(可表为 \frac{1}{N(0)V} = \sinh^{-1}\left(\frac{\hbar\omega_c}{\Delta}\right)\right)$，并在弱耦合极限下由 (5-47) 式看出 $\Delta \ll \hbar\omega_c$。另外，由 (5-38) 第二项可有

$$\begin{aligned} V_S - V_N &= -\sum_{\boldsymbol{k}}\left[\sum_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} \sqrt{h_{\boldsymbol{k}'}(1-h_{\boldsymbol{k}'})}\right]\sqrt{h_{\boldsymbol{k}}(1-h_{\boldsymbol{k}})} \\ &= -\sum_{\boldsymbol{k}} \Delta_{\boldsymbol{k}}\sqrt{h_{\boldsymbol{k}}(1-h_{\boldsymbol{k}})} = -\Delta \sum_{\boldsymbol{k}} \sqrt{h_{\boldsymbol{k}}(1-h_{\boldsymbol{k}})} \\ &= -\frac{1}{2}\Delta^2 \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{1}{\sqrt{\Delta^2 + \varepsilon_{\boldsymbol{k}}^2}} = -N(0)\Delta^2\int_0^{\hbar\omega_c}\frac{d\varepsilon}{\sqrt{\Delta^2+\varepsilon^2}} \\ &= -\frac{\Delta^2}{V} \end{aligned} \tag{5-51}$$

超导基态相对于费米海的能量可由 (5-50) 与 (5-51) 之和求出

$$W_S - W_N = -\frac{1}{2}N(0)\Delta^2 = -2N(0)(\hbar\omega_c)^2\exp\left[-\frac{2}{N(0)V}\right] \tag{5-52}$$

其中最后一个等号利用了在弱耦合情况下的 (5-47) 式。

由 (5-52) 所得到的结论是，只要平均地说，有一净的吸引相互作用，无论它多么弱，都会存在一个相干态，其能量比正常金属基态能量低。$-\frac{1}{2}N(0)\Delta^2$ 应该就是 $T=0\mathrm{K}$ 下的**凝结能**，根据热力学理论，它应等于 $\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2$ (或在高斯单位制下应写为 $H_c^2/8\pi$)(参见第二章第二节)。

第八节　$T=0\mathrm{K}$ 的能隙

现在讨论从超导基态而来的激发。我们将证明，超导基态没有趋于零的激发能。先设想向超导基态注入一个电子，使它处于 $\boldsymbol{k}_1\uparrow$ 态，而其配对态 $-\boldsymbol{k}_1\downarrow$ 则空着。由于泡利原理，这一注入的后果使 $(\boldsymbol{k}_1\uparrow,\ -\boldsymbol{k}_1\downarrow)$ 对态不再能参与由配对相互作用所导致的散射事件。现在我们求激发能。我们讲过，超导基态的能量为

$$W = 2\sum_{k}\epsilon_k v_k^2 - \sum u_k v_k u_{k'} v_{k'} V_{kk'} \tag{5-36}$$

由于把 $(k_1\uparrow, -k_1\downarrow)$ 对态排除了，(5-36) 式的能量增加为

$$-2\epsilon_{k_1} v_{k_1}^2 + 2\left[\sum_{k'} V_{k_1 k'} u_{k'} v_{k'}\right] u_{k_1} v_{k_1} \tag{5-53}$$

其中第二项表示减去了这对态和所有其它对态间的相互作用，此外，还要考虑到，系统除了增加了这能量外，还加上了单粒子能量 ϵ_{k_1}。于是对超导基态注入了这一电子后，超导基态**被激发**，其总**激发能**为

$$\epsilon_{k_1}[1 - 2v_{k_1}^2] + 2\Delta_{k_1} u_{k_1} v_{k_1} \tag{5-54}$$

这里利用了 (5-40) 式。引入

$$E_{k_1} = \sqrt{\Delta^2 + \epsilon_{k_1}^2}$$

利用 (5-41)，(5-42) 和 (5-44)，可以有

$$\begin{aligned}
&\epsilon_{k_1}[1 - 2v_{k_1}^2] + 2\Delta_{k_1} u_{k_1} v_{k_1} \\
&= \epsilon_{k_1}\left[1 - 2\cdot\frac{1}{2}\left(1 - \frac{\epsilon_{k_1}}{E_{k_1}}\right)\right] + 2\Delta_{k_1}\frac{1}{2}\frac{\Delta_{k_1}}{E_{k}} \\
&= \frac{\epsilon_{k_1}^2}{E_{k_1}} + \frac{\Delta_{k_1}^2}{E_{k_1}} = E_{k_1}
\end{aligned}$$

这就是说，从**超导基态产生一个在 $k\uparrow$ 态的单激发准粒子的激发能是**

$$E_k = \sqrt{\Delta^2 + \epsilon_k^2} \tag{5-55}$$

“单激发准粒子”一词的意义是：原 $(k\uparrow, -k\downarrow)$ 对态中有一个态并且仅有一个态被占据。

同理，如果设想从超导基态中移出一个 $k_1\uparrow$ 态的电子，那么，这个系统也产生了一个单激发准粒子，读者可以证明其激发能仍是 E_{k_1}。注意，在以上的讨论中，对于 k_1 是在费米面之上或下并未加以限制。事实上，如第六节中所已说明过的（参见图 5-5），在超导基态中，金属原处于正常基态时的、有明确边界的费米面已被涂抹。不论 $|k_1| > k_F$ 或 $|k_1| < k_F$，单激发准粒子的激发能都是 $+E_{k_1}$。

如果破坏一个库珀对，就会产生两个上述的准粒子（参考本章第二节电磁波吸收实验）。在库珀对被破坏之前谈论电子各自的动量是没有意义的（可参考 (5-6) 式），但是在库珀对被破坏之后，它们就不再参与当它们为库珀对时在各对态间的散射了，这时谈论其动量是有意义的。破坏一个库珀对，要产生两个准粒子，设其动量分别为 $p_i = \hbar k_i$，$p_j = \hbar k_j$，则激发能为

$$E = \sqrt{\epsilon_{k_i}^2 + \Delta^2} + \sqrt{\epsilon_{k_j}^2 + \Delta^2} \tag{5-56}$$

当 $\epsilon_{k_i} = \epsilon_{k_j} = 0$ 时，(5-56) 给出的激发能最小，其值为 2Δ。在本章第二节讲到用电磁波吸收实验确定能隙时，就是得到 2Δ（见 (5-3) 式）。然而谈到比热时，所涉及的统计因子是

$$e^{-\Delta/kT}$$

这是因为在统计力学中进入这个指数上的能量应该是每个独立的准粒子激发能，其最小值为 Δ。

这里需要提起，在描写准粒子时常用的“**空穴**”一词。我们一再指出过，所谓“处于 $k\uparrow$ 态的一个单激发准粒子”，是指一个电子占据 $k\uparrow$ 态，而其配对态 $-k\uparrow$ 是空着的，$|k|$ 可比 k_F 大或小。在第六节讲到，在超导基态中所有在费米面附近的电子形成了相干态，而 $(k\downarrow, -k\downarrow)$ 对态被占据的几率由 h_k 给出（图 5-5）。若 $|k| > k_F$，则由图看出 h_k 较小，从而在电子对分裂之

前，$\boldsymbol{k}\uparrow$ 态及 $-\boldsymbol{k}\downarrow$ 态空着的几率大;在库珀对被分裂之后,若说在 $\boldsymbol{k}\uparrow$ 出现一个单激发准粒子,那就是说 $\boldsymbol{k}\uparrow$ 态一定被占据了 ($-\boldsymbol{k}\downarrow$ 一定空着),那么,在这种情况下以在 $\boldsymbol{k}\uparrow$ 态的电子来表示这单激发准粒子的出现是很自然的。但是,若 $|\boldsymbol{k}|<k_F$，情况就有些不同。由图 5-5 可看出,这时 $h_{\boldsymbol{k}}\to 1$，这就是说,在电子对分裂之前，($\boldsymbol{k}\uparrow,-\boldsymbol{k}\downarrow$) 对态极可能都是被占据的,而在分裂后,若说在 $\boldsymbol{k}\uparrow$ 出现一个单激发准粒子,那就是说，$\boldsymbol{k}\uparrow$ 态一定被占据，$-\boldsymbol{k}\downarrow$ 态一定是空着;把库珀对分裂前后相比,在 $|\boldsymbol{k}|<k_F$ 情况下以在 $-\boldsymbol{k}\downarrow$ 的空位(就叫它"空穴")来表示这单激发准粒子的出现似乎更自然些。用这种表现方法时要注意,当 $\epsilon_{\boldsymbol{k}}\to 0^+$ 时，采用电子一词,而其 $E_{\boldsymbol{k}}\to\Delta$; 当 $\epsilon_{\boldsymbol{k}}\to 0^-$ 时,则是对于"空穴" $E_{\boldsymbol{k}}\to\Delta$ (这时在电子的能量标度上相应的是 $-\Delta$)。

最后我们看一下元激发能谱。因为现在所谈的**准粒子态是与布洛赫态一一对应的**，所以很容易计算激发的准粒子态密度。设以 $N(0)$ 表示在费米面附近的布洛赫态的电子态密度，即，在费米面附近 ϵ 到 $\epsilon+d\epsilon$ 能量间隔内，对每个自旋而言的布洛赫单电子态的数目为 $N(0)d\epsilon$。于是在 E 到 $E+dE$ 能量间隔内单粒子激发态的数目为

$$\rho(E)dE=N(0)\frac{d\epsilon}{dE}dE=\frac{N(0)}{dE/d\epsilon}dE \tag{5-57}$$

而因为 $E=\sqrt{\Delta^2+\epsilon^2}$，所以

$$\rho(E)dE=N(0)\frac{E}{\sqrt{E^2-\Delta^2}}dE\quad(E\geqslant\Delta) \tag{5-58}$$

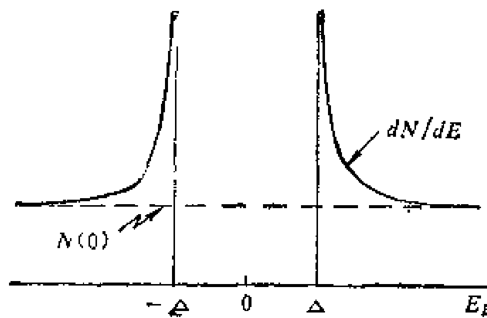


图 5-6 BCS 元激发谱

图 5-6 表示 $\rho(E)$ 随 E 的变化。当 E 的大小比 Δ 为大时，$\rho(E)$ 趋于 $N(0)$，但 **$\rho(E)$ 在能隙边际处有奇异性**,从能隙能量范围内移出的那些态堆积在能隙边际,态的总数应是守恒的。

在负能轴上表示的准粒子是"空穴"性质的,它在电子能量标度上具有负能量。

第九节 $T>0$K 下的 BCS 理论

一、自由能

在 $T>0$K 下将产生热激发的准粒子,这引起能量和熵的增加。我们把系统中激发的准粒子视为费米准粒子理想气体,用自由能极小的条件来确定在一定温度下的热平衡性质。

如像 $T=0$K 时的作法一样,自由能中的能量部分 $W(T)$ 可写为动能项和相互作用势能之和。与绝对零度时不同的是,这时必须计及准粒子及其费米分布函数 $f_{\boldsymbol{k}}$，因此,在有限温度下与绝对零度时 (5-36) 式中第一项对应的是:

$$W_{KE}=\sum_{\boldsymbol{k}}[2\epsilon_{\boldsymbol{k}}f_{\boldsymbol{k}}+2\epsilon_{\boldsymbol{k}}h_{\boldsymbol{k}}(1-2f_{\boldsymbol{k}})] \tag{5-59}$$

其中第一项是费米子气体的动能；仔细分析起来,各费米准粒子有两种情况,一是 $\boldsymbol{k}\uparrow$ 或 $-\boldsymbol{k}\downarrow$ 为一个单粒子所占有的几率 $S_{\boldsymbol{k}}$

$$S_{\boldsymbol{k}}=2f_{\boldsymbol{k}}(1-f_{\boldsymbol{k}})$$

(即 $S_{\boldsymbol{k}}$ 是 $\boldsymbol{k}\uparrow$ 被占和 $-\boldsymbol{k}\downarrow$ 空着或者正好相反的几率)。其次是同一对态 ($\boldsymbol{k}\uparrow$，$-\boldsymbol{k}\downarrow$) 中的

$\boldsymbol{k}\uparrow$ 态及 $-\boldsymbol{k}\downarrow$ 态两者都被激发了的准粒子占据了几率 $p_{\boldsymbol{k}}$ (称为**激发对**或实对。BCS 理论中把超导基态中的配对叫做**基对**)

$$p_{\boldsymbol{k}} = f_{\boldsymbol{k}}^2$$

于是,两种类型总和在一起,准粒子的总占有率是:

$$S_{\boldsymbol{k}} + 2p_{\boldsymbol{k}} = 2f_{\boldsymbol{k}}$$

这就是(5-59)中第一项的因子 $2f_{\boldsymbol{k}}$ 的来源。由此可以看出,(5-59)中的因子 $(1-2f_{\boldsymbol{k}})$ 正是保证不被准粒子占有的几率,而它与(5-36)式第一项是对应的,表示在有限温度下已然减少了的**基对**所贡献的动能。在有限温度下的对关联位能为

$$W_{PE} = -\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}[h_{\boldsymbol{k}}(1-h_{\boldsymbol{k}})h_{\boldsymbol{k}'}(1-h_{\boldsymbol{k}'})]^{\frac{1}{2}}(1-2f_{\boldsymbol{k}})(1-2f_{\boldsymbol{k}'}) \tag{5-60}$$

这与(5-36)式中第二项对应,所多出现的两个因子 $(1-2f_{\boldsymbol{k}})(1-2f_{\boldsymbol{k}'})$ 保证了 $(\boldsymbol{k}\uparrow, -\boldsymbol{k}\downarrow)$ 及 $(\boldsymbol{k}'\uparrow, -\boldsymbol{k}'\downarrow)$ 不被准粒子所占据。

自由能 $F = W_{KE} + W_{PE} - TS$,其中 S 代表熵。熵由热激发准粒子所贡献,由费米准粒子理想气熵公式有[注]

$$S = -2k\sum_{\boldsymbol{k}}[f_{\boldsymbol{k}}\ln f_{\boldsymbol{k}} + (1-f_{\boldsymbol{k}})\ln(1-f_{\boldsymbol{k}})] \tag{5-61}$$

最后得

$$\begin{aligned} F = {} & 2\sum_{\boldsymbol{k}}\epsilon_{\boldsymbol{k}}[f_{\boldsymbol{k}} + h_{\boldsymbol{k}}(1-2f_{\boldsymbol{k}})] \\ & - \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}[h_{\boldsymbol{k}}(1-h_{\boldsymbol{k}})h_{\boldsymbol{k}'}(1-h_{\boldsymbol{k}'})]^{\frac{1}{2}}(1-2f_{\boldsymbol{k}})(1-2f_{\boldsymbol{k}'}) \\ & + 2kT\sum_{\boldsymbol{k}}[f_{\boldsymbol{k}}\ln f_{\boldsymbol{k}} + (1-f_{\boldsymbol{k}})\ln(1-f_{\boldsymbol{k}})] \end{aligned} \tag{5-62}$$

对 $h_{\boldsymbol{k}}$ 求自由能极小值 $\dfrac{\partial F}{\partial h_{\boldsymbol{k}}} = 0$ 得

$$\begin{aligned} & 2\epsilon_{\boldsymbol{k}}(1-2f_{\boldsymbol{k}}) - \sum_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}[h_{\boldsymbol{k}'}(1-h_{\boldsymbol{k}'})]^{\frac{1}{2}}\frac{1-2h_{\boldsymbol{k}}}{\sqrt{h_{\boldsymbol{k}}(1-h_{\boldsymbol{k}})}} \\ & \times(1-2f_{\boldsymbol{k}})(1-2f_{\boldsymbol{k}'}) = 0 \end{aligned} \tag{5-63}$$

引入

$$\Delta_{\boldsymbol{k}} = \sum_{\boldsymbol{k}'} V_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}[h_{\boldsymbol{k}'}(1-h_{\boldsymbol{k}'})]^{\frac{1}{2}}(1-2f_{\boldsymbol{k}'}) \tag{5-64}$$

则(5-63)化为

$$2\epsilon_{\boldsymbol{k}}(1-2f_{\boldsymbol{k}}) - \Delta_{\boldsymbol{k}}\frac{1-2h_{\boldsymbol{k}}}{\sqrt{h_{\boldsymbol{k}}(1-h_{\boldsymbol{k}})}}(1-2f_{\boldsymbol{k}}) = 0 \tag{5-65}$$

消去公因子 $(1-2f_{\boldsymbol{k}})$ 后,我们看到,它与绝对零度下(5-39)式相同。而与(5-40)相比,(5-64)中只多了因子 $(1-2f_{\boldsymbol{k}'})$。

显然我们的解为(和 $T=0\mathrm{K}$ 时形式一样)

$$h_{\boldsymbol{k}} = v_{\boldsymbol{k}}^2 = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\epsilon_{\boldsymbol{k}}}{E_{\boldsymbol{k}}}\right) \tag{5-66}$$

[注] 例如可见 R. K. Pathria, Statisical Mechanics (Pergamen Press, 1972), Chap. 6。

$$1 - h_k = u_k^2 = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\epsilon_k}{E_k}\right) \tag{5-67}$$

其中

$$E_k = \sqrt{\Delta_k^2 + \epsilon_k^2} \tag{5-68}$$

对 f_k 求自由能极小值 $\left(\frac{\partial F}{\partial f_k} = 0\right)$，得

$$2\epsilon_k(1 - 2h_k) + 4\sum_{k'} V_{kk'}[h_k(1 - h_k)h_{k'}(1 - h_{k'})]^{\frac{1}{2}}$$

$$\times (1 - 2f_{k'}) + 2kT \ln [f_k/(1 - f_k)] = 0 \tag{5-69}$$

利用 (5-64),(5-66),(5-67) 和 (5-68)，即得

$$E_k = -kT \ln \frac{f_k}{1 - f_k} \tag{5-70}$$

或写为

$$f_k = \frac{1}{e^{E_k/kT} + 1} = f(E_k) \tag{5-71}$$

$f(E_k)$ 是费米函数，即这些热激发准粒子分布和费米理想气体分布一样，但其色散关系则由(5-68)给出。由于 E_k 和 Δ_k 也和温度有关，所以 f_k 随温度的变化较为复杂。

二、超导转变温度 T_C

与在绝对零度下由方程(5-45)计算方法类似，我们可由(5-64)式确定 $T > 0$K 时的能隙。以 (5-66)及(5-71)代入(5-64)，得

$$\Delta_k = \sum_{k'} V_{kk'} \frac{\Delta_{k'}}{2E_{k'}}\left[1 - \frac{2}{e^{E_{k'}/kT} + 1}\right] \tag{5-72}$$

仍照在绝对零度时一样处理，作 BCS 截断，取 $\Delta_{k'} = \Delta_k = \Delta$，$V_{kk'} = V$，即得

$$\frac{1}{V} = \sum_k \frac{1}{2E_k} \tanh \frac{E_k}{2kT} \tag{5-73}$$

以积分代替求和即有

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\hbar\omega_c} \frac{\tanh[(\epsilon^2 + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}/2kT]}{(\epsilon^2 + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}} d\epsilon \tag{5-74}$$

由此可确定 $T > 0$K 下的能隙。当 $T = 0$K 时，这个公式还原为第六节中 $T = 0$K 下的方程。在 $T = T_C$ 时，Δ 应趋于零，因为当 $T > T_C$ 时金属即转化为无能隙的正常态。由此可见，在(5-74)中令 $\Delta = 0$，即得到确定 T_C 的方程

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\hbar\omega_c} \frac{\tanh(\epsilon/2kT_C)}{\epsilon} d\epsilon \tag{5-75}$$

作换元，令 $x = \epsilon/2kT_C$，将右方积分先进行部分积分，再考虑到 $kT_C \ll \hbar\omega_C$，就得到[注]

$$kT_C = 1.14\hbar\omega_c e^{-1/N(0)V} \tag{5-76}$$

这就是确定**超导转变温度的** BCS **公式**。从这公式可看出，在推导时所用的 $kT_C \ll \hbar\omega_c$ 的条件相当于 $N(0)V \ll 1$，即**弱耦合**条件。换句话说，(5-76)式是弱耦合条件下的 T_C 公式。

由于 $\omega_c \propto M^{-1/2}$，所以上式结果表示 $T_C \propto M^{-1/2}$，即 BCS 理论预言有同位素效应。

[注] 利用定积分 $\int_0^\infty \frac{\ln x}{\mathrm{ch}^2 x} dx = -\ln\left(\frac{4\gamma}{\pi}\right)$，其中 $\ln\gamma = c = 0.577$

由于截断频率$\sim\omega_D$(德拜频率)而 $\hbar\omega_D=k\Theta_D$ (Θ_D 为德拜温度),所以(5-76)预言 T_C 比德拜温度小。

由(5-76)还可看出,费米能处的态密度 $N(0)$ 包含在指数中。于是 **T_C 强烈地与 $N(0)$ 有关**,特别是 $N(0)$ 高有利于得到高 T_C,许多实验都证实了这一点,例如 $A15$ 结构中的 $Nb_3Sn(T_C=18K)$ 和 $V_3Si(T_C=17.1K)$的 $N(0)$ 都较高(见表 5-2)。着眼于这个因素,在60年代提出了解释 $A15$ 结构 T_C 高的"准一维链模型"[13,14]。但是也有的实验与这一点有矛盾。如在表 5-2 中所列举的 $Nb_3Al(T_C=18.55K)$,它的超导转变温度和 Nb_3Sn 的几乎相同,两者的德拜温度相同,但是 Nb_3Al 的 $N(0)$ 只是 Nb_3Sn 的一半左右,即低的态密度也得到了高 T_C,这说明 BCS 弱耦合 T_C 公式有其局限性。

表 5-2

化合物	T_C(K)	$N(0)$[态/电子伏·原子]	Θ_D(K)
Nb_3Al	18.55	2.1	290
Nb_3Sn	18.0	4.4	290
V_3Si	17.1	5.5	330
V_3Sn	3.8	1.9	347

三、能隙

在弱耦合条件下,(5-47)式给出了绝对零度下的能隙 $\Delta(0)$

$$\Delta(0)=2\hbar\omega_c e^{-1/N(0)V} \tag{5-47}$$

与(5-76)式结合可得

$$2\Delta(0)=3.52kT_C \tag{5-77}$$

或写为

$$\frac{2\Delta(0)}{kT_C}=3.52 \tag{5-78}$$

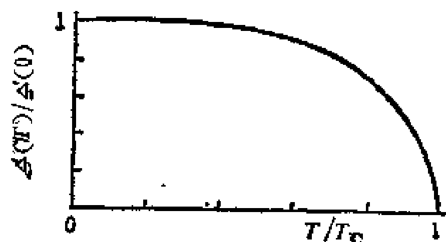


图 5-7 $T>0K$ 时的能隙

在许多情况下,这结果和实验基本符合,但 Hg 和 Pb 以及许多非晶态为例外(见表 5-3)。一般认为,这是强耦合因素所致。

表 5-3

元素或非晶	$2\Delta(0)/kT_C$
Hg(α)	4.6
Pb	4.29±0.04
	4.38±0.01
非晶 Bi	4.60
非晶 Ga	4.60
非晶 $Pb_{0.75}Bi_{0.25}$	4.98

对于 $T>0K$,可由(5-74)式由数值求解 $\Delta(T)$,其结果示于图 5-7 中。可以看出,直到 $\frac{1}{2}T_C$ 以前,$\Delta(T)$,随T的增加下降得较缓,以后开始较快地趋于零(在$T=T_C$ 时)。接近 T_C 处的能隙可以表示为

$$\Delta(T)\approx 3.2kT_C[1-(T/T_C)]^{\frac{1}{2}} \tag{5-79}$$

四、电子比热

(5-61) 给出熵

$$S = -2k \sum_{k} [f_k \ln f_k + (1 - f_k)\ln(1 - f_k)] \tag{5-61}$$

由热力学公式

$$c_{es} = T\frac{dS}{dT} = -4\beta k \sum_{|k|>k_F} \beta E_k \frac{df_k}{d\beta}$$

$$= 4k\beta^2 \sum_{|k|>k_F} f_k(1 - f_k)\left(E_k^2 + \frac{\beta}{2}\frac{d\Delta^2}{d\beta}\right) \tag{5-80}$$

c_{es} 表达式中第一项为电子和空穴(其能谱为 E_k)所贡献之比热，第二项则来于凝结能随温度的变化。

在 $T = T_C$ 时，$\Delta = 0, E_k = \epsilon_k$，于是有

$$c_{en} = 4k\beta^2 \sum_{|k|>k_F} f_{k_n}(1 - f_{k_n})\epsilon_k^2 \tag{5-81}$$

其中

$$f_{k_n} = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_k} + 1} \tag{5-82}$$

由 (5-80) 及 (5-81) 可得在 $T = T_C$ 处与二级相变相联系的比热跳跃：

$$(c_{es} - c_{en})\Big|_{T_C} = 2k\beta^3 \sum_{|k|>k_F} f_{k_n}(1 - f_{k_n})\frac{d\Delta^2}{d\beta}\Big|_{T_C} = kN(0)\beta_C^2 \frac{d\Delta^2}{d\beta}\Big|_{T=T_C} \tag{5-83}$$

其中最后一步是以积分代替求和算出的。由 (5-79) 式可得

$$\frac{d\Delta^2}{d\beta}\Big|_{T_C} = \frac{(3.2)^2}{\beta_c^3} \tag{5-84}$$

代入 (5-83)，即得比热跳跃为

$$\frac{c_{es} - \gamma T_C}{\gamma T_C}\Big|_{T_C} = 1.43 \tag{5-85}$$

对大多数元素讲，这个结果与实验符合，实验结果的范围在 1.2 到 2.7 之间，仍然是 Hg 和 Pb

表 5-4

超导体	$\frac{C_{es} - \gamma T_C}{\gamma T_C}\Big\|_{T_C}$
Al	1.45
Cd	1.40
Ga	1.44
Hg	2.37
Nb	1.87
Pb	2.71
U	1.36, 1.52
V	1.49

的偏差较大，见表 5-4。

在 $T \ll \Delta$ 的低温下 $(\beta\Delta \gg 1)$，作为初步估算可略去 (5-80) 中的第二项 $\left(\text{因为这时} \frac{d\Delta}{dT} \text{很小，参见图 5-7}\right)$。于是

$$c_{es} \sim 4k\beta^2 \sum_{|k|>k_F} f_k(1-f_k)E_k^2 \propto \sqrt{T}\, e^{-\Delta_0/kT} \tag{5-86}$$

这样，BCS 理论与低温下的比热实验结果相一致。我们在本章第二节曾指出，可由比热的指数因子测量能隙。

五、临界磁场

根据热力学分析，超导临界磁场由 (2-14a) 式确定：

$$g_n(T,p,0) - g_s(T,p,0) = \frac{1}{2}\mu_0 H_C^2 \tag{2-14a}$$

在高斯单位制下，此式右方应为 $H_C^2/8\pi$。倘若略去压强体积效应，那么在零磁场下的吉布斯函数就是自由能，所以现在由

$$\frac{H_C^2}{8\pi} = F_N - F_s \tag{5-87}$$

确定临界磁场。超导态的自由能 F_s 由 (5-62) 给出，其中

$$\begin{aligned} TS &= -2kT \sum_k [f_k \ln f_k + (1-f_k)\ln(1-f_k)] \\ &= 4kT \sum_{|k|>k_F} [\ln(1+e^{-\beta E_k}) + \beta E_k f_k] \end{aligned} \tag{5-88}$$

以积分代替求和，由于 $\beta E \gg 1$ 时 $f(\beta E)$ 很快地趋于零，所以可将积分上限近似地取为无穷大。对上式中第一项先进行部分积分，经整理后得

$$TS = 4N(0)\int_0^\infty \left[\frac{\varepsilon^2}{E} + E\right] f(\beta E)d\varepsilon \tag{5-89}$$

利用 (5-62)，(5-64)，(5-66)，(5-67)，(5-68)，(5-71)，(5-89) 以及 (5-74)，可得

$$F_s = -4N(0)\int_0^\infty d\varepsilon\, E f(\beta E) + 2N(0)\int_0^{\hbar\omega_c} d\varepsilon \left[\varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{E}\right] - \frac{\Delta^2}{V} \tag{5-90}$$

这又可化为

$$F_s = -2N(0)\int_0^\infty d\varepsilon \left[\frac{2\varepsilon^2 + \Delta^2}{E}\right] f(\beta E) - N(0)(\hbar\omega_c)^2 \left\{\left[1 + \left(\frac{\Delta}{\hbar\omega_c}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} - 1\right\} \tag{5-91}$$

结合 (5-79)，(5-87) 及 (5-91)，即可算出临界磁场。进行数值计算后发现，H_C/H_0 与第二章第五节哥特-卡西米尔二流体模型的结果 $H_C = H_0[1-(T/T_C)^2]$ 十分接近（见图 5-8）。(H_C/H_0) 的 BCS 理论值与 $[1-(T/T_C)^2]$ 之间的最大偏差约为百分之四，是负的偏差，即

$$D\left(\frac{T}{T_C}\right) = \frac{H_C}{H_0} - [1-(T/T_C)^2] < 0$$

由对铝、锡、钽和铟的实验数据估计出它们的 $D(T/T_C)$ 也是负偏差，最大偏差在百分之二到百分之四之间。而对铅和汞，$D\left(\frac{T}{T_C}\right)$ 的实验值为正，最大偏差约为百分之二，因而铅和汞的实验结果与 BCS 理论偏差较大。

$T=0\text{K}$ 时的临界场 H_0 可由凝结能 (5-52) 得到，即

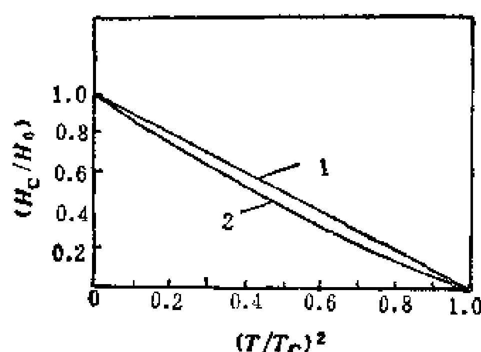


图 5-8 临界场和它在 $T=0\text{ K}$ 的值之比与 $(T/T_C)^2$ 的关系

$$\frac{H_0^2}{8\pi}=\frac{1}{2}N(0)\Delta^2(0) \tag{5-92}$$

所以

$$H_0=\sqrt{4\pi N(0)}\Delta(0)=1.76[4\pi N(0)]^{\frac{1}{2}}kT_C \tag{5-93}$$

从 (5-93) 可以得到

$$\gamma T_C^2/H_0^2=\frac{1}{6}\pi[kT_C/\Delta(0)]^2=0.170 \tag{5-94}$$

其中 $\gamma=\frac{2}{3}\pi^2N(0)k^2$ 是正常电子比热系数。这样就有了一个**对应态律**，即如果 H_0，T_C 及 γ 中有任何两个为已知，就可求出第三个量的值。满足此对应态律的准确度是受 (5-77) 式的精确度限制的，但是在 (5-94) 中并无可调的参数，这是 BCS 理论突出的成就。也就是说，尽管正常态金属性质可以千差万别，但不同超导体仍服从这样一个对应态律。

在第二章我们曾从热力学得到拉特杰尔公式 (见 (2-18) 式)。现在它可写为 (高斯单位制)

$$\frac{T_C}{4\pi}\left(\frac{dH_C}{dT}\right)^2\Bigg|_{T_C}=(C_s-C_n)\Bigg|_{T_C} \tag{2-18'}$$

利用 (5-83) 及 (5-84) 得

$$\frac{dH_C}{dT}\Bigg|_{T_C}=-3.2k[4\pi N(0)]^{\frac{1}{2}} \tag{5-95}$$

再与 (5-93) 比较即得

$$\frac{dH_C}{dT}\Bigg|_{T_C}=-\frac{1.82H_0}{T_C} \tag{5-96}$$

(5-95) 把在 **T_C 处 $H_C(T)$ 曲线的斜率与态密度 $N(0)$ 的关系**表示出来了，它与 (5-96) 式在实际问题中都是很重要的。

以上我们讲的 BCS 理论是属于弱电声耦合理论。米格达尔 (Migdal) 表明[15]，在正常金属情况下，处理电声作用可准确到 $(m/M)^{\frac{1}{2}}$(m 为电子质量，M 为离子质量)。爱里阿士堡 (Eliashberg)[16] 及纳布[17]把米格达尔工作推广到超导态。麦克米兰 (McMillan)[18] 在爱里阿士堡方程基础上提出了强耦超导体超导转变温度的如下公式

$$T_C=\frac{\Theta_D}{1.45}\exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda-\mu^*(1+0.62\lambda)}\right] \tag{5-97}$$

其中 λ 为麦克米兰**电声耦合参量**，其定义为，

$$\lambda=\int_0^{\hbar\omega_c}\alpha^2F(\omega)\frac{d\omega}{\omega} \tag{5-98}$$

$F(\omega)$ 是声子态密度，α 是平均电声相互作用强度，μ^* 为电子库仑斥力赝位势。麦克米兰指出，λ 可写为

$$\lambda=\frac{N(0)\langle I^2\rangle}{M\langle\omega^2\rangle} \tag{5-99}$$

这里 $\langle I^2\rangle$ 是电子声子相互作用矩阵元的方均值，M为原子量，$\langle\omega^2\rangle$ 是声子频率的方均值，可以由 ω_D^2 估算。T_C 公式(5-97)已被传统上的低温超导体所广泛证实，是在高温氧化物超导电性发现以前讨论超导转变温度用得最多的公式。

盖斯帕利 (Gaspari) 等[19]在刚性 muffin-tin 位势近似下得出了 $N(0)\langle I^2\rangle$ 的近似计算法，这方法使计算 $N(0)\langle I^2\rangle$ 的问题和固体电子能带结构的理论计算结合在一起，从而为超导转变温度的研究和物质电子能带结构研究的结合初步开辟了一条新途径。在复合金属薄膜情况下亦应发展相应的能带计算方法[20]，并与超导转变温度的研究结合起来。

第十节 超导载流态

现在我们简单地谈一下如何用 BCS 图象解释零电阻现象。在此以前我们所讨论的基态和 $T>0$ 的激发态在动量空间中的电子分布都是各向同性的，这就是说，向空间各个方向上行进的电子数及速率分布情况都一样，从而没有宏观定向电流产生。

然而，根据库珀的讨论(第四节)，取**总动量为 $P=\hbar K$ 的配对态**是可以考虑的，即选取

$$\left[\left(k+\frac{K}{2}\right)\uparrow,\ \left(-k+\frac{K}{2}\right)\downarrow\right] \tag{5-100}$$

的配对态来组成库珀对波函数，**两电子的总动量为 P**。两电子在这些配对态间进行的散射过程满足动量守恒：

$$\hbar\left(k_1+\frac{K}{2}\right)+\hbar\left(-k_1+\frac{K}{2}\right)=\hbar\left(k_2+\frac{K}{2}\right)$$
$$+\hbar\left(-k_2+\frac{K}{2}\right)=\cdots=\hbar K=P \tag{5-101}$$

从动量空间来看，当无电流时费米球以原点为中心，配对态是 $(k\uparrow,-k\downarrow)$，设想整个动量分布在动量空间中整体地位移了 $\frac{\hbar K}{2}$ (相应地，这时费米球如图 5-9 中阴影区所示)，于是 $(k\uparrow,-k\downarrow)$ 配对态就变到(5—100)的配对态。由此可见(5—100)的配对态是电流密度为

$$j=neP/2m \tag{5-102}$$

的情况，其中 $P/2m=v_s$ 是每个电子的定向速度(m是电子质量)。

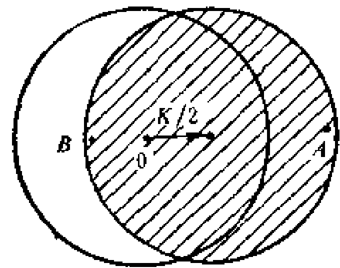


图 5-9 载流超导体中的动量分布

现在定性地说明，对于每一个 $K/2$ 值，有一亚稳态。我们只就 $T=0\text{K}$ 对这种稳定性问题作定性讨论。首先可以看到，当配对态由 $(k\uparrow,-k\downarrow)$ 变为 $\left[\left(k+\frac{K}{2}\right)\uparrow,\left(-k+\frac{K}{2}\right)\downarrow\right]$ 时，动能的增加为

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left(k+\frac{K}{2}\right)^2+\frac{\hbar^2}{2m}\left(k-\frac{K}{2}\right)^2-2\frac{\hbar^2k^2}{2m}=\frac{\hbar^2}{2m}\frac{K^2}{2}$$

设 $v_s=\frac{\hbar K}{2m}$ 代表每个电子速度，每单位体积内电子数为 n，则总的动能增加可写为

$$\frac{n}{2}\frac{\hbar^2}{2m}\frac{K^2}{2}=\frac{1}{2}nmv_s^2$$

若此动能增加不超过凝结能 $H_0^2/8\pi$，那么就可以预期存在有超导电流的亚稳态(由($\boldsymbol{k}\uparrow, -\boldsymbol{k}\downarrow$)配对态组成的无电流超导态能量最低，称为稳定态)。如果动能的增加超过了凝结能 $H_0^2/8\pi$，那么这一亚稳态将变为不稳定，超导电流就不能维持了，临界电子速度由下式确定：

$$\frac{1}{2}nmv_s = H_0^2/8\pi$$

或

$$v_{s临界} = \frac{H_0}{\sqrt{4\pi mn}} \tag{5-103}$$

产生不稳定的另一种因素是，在有电流的情况下，即使 $T = 0K$，也能产生准粒子。作为极初步的讨论，从图5-9可以看出，如果在 A 处产生一个空穴，B 处产生一个电子，那么于能量最有利，因为这时动能的减少为最大，即为

$$\frac{1}{2}m(v_F + v_s)^2 - \frac{1}{2}m(v_F - v_s)^2 = 2mv_Fv_s = 2p_Fv_s$$

其中 v_F 为费米速度，$p_F = mv_F$ 为费米动量(均指其大小)。与此同时，产生两个准粒子需消耗能量 2Δ，于是临界超导电流的条件是

$$2p_Fv_s = 2\Delta$$

而由此得到的 $v_{s临界}$ 为

$$v_{s临界} = \frac{H_0}{\sqrt{6\pi mn}} \tag{5-104}$$

这里用了(5-93)式以及自由电子近似下的态密度 $N(0) = \frac{3}{4}\frac{n}{E_F}$。我们看到，(5-103)和(5-104)同数量级，由它们可确定某种临界电流密度(见(5-102)式)。

当超导电流密度在临界值以下时，在 $T > 0K$ 下声子是否会对它产生阻力呢？在正常金属态确实如此，电子受声子散射从而产生电阻。在超导态下组成库珀对的电子不断地互相散射，但由于在这些散射过程中**总动量** $\boldsymbol{P} = \hbar\boldsymbol{K}$ 守恒，所以电流持续而不因此衰减。

第十一节　弱电磁场中的超导电流密度

现在扼要介绍一下微观理论对迈斯纳效应的论证。我们只限于讨论在弱外磁场下的超导电流密度 $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r})$。体系和外磁场相互作用的哈密顿量为

$$H' = \frac{1}{2m}\int d^3r\,\psi^*(\boldsymbol{r})\left[\left(\boldsymbol{p} - \frac{e\boldsymbol{A}}{c}\right)^2 - p^2\right]\psi(\boldsymbol{r})$$

$$\simeq -\frac{e}{2mc}\int d^3r\,\psi^*(\boldsymbol{r})(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A} + \boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{p})\psi(\boldsymbol{r}) \tag{5-105}$$

上面最后一步只准确到 $\boldsymbol{A}$ 的一级项。体系的总哈密顿量 H_t 为

$$H_t = H_{BCS} + H' \tag{5-106}$$

H_{BCS} 表示零场下 BCS 哈密顿量。无外场时 $H' = 0$。在第三章第一节讲到，超导电流由磁场决定；当外磁场很弱时，可取超导电流密度与外场矢量势 $\boldsymbol{A}$ 之间的线性近似；对于无限大均匀超导体，在坐标空间中，一般情况下的非定域关系为

$$j(r) \propto -\int K(r-r')A(r')d^3r' \tag{5-107}$$

其中函数 $K(r-r')$ 要经计算求得。可选伦敦规范，用微扰论方法准确到 $\boldsymbol{A}$ 的一级项计算电流密度算符的量子统计平均值。电流密度算符是

$$j(r) = \frac{e}{2m}\left\{\psi^*\left(p - \frac{eA}{c}\right)\psi - \left[\left(p + \frac{eA}{c}\right)\psi^*\right]\psi\right\} \tag{5-108}$$

求量子统计平均值的方法可参考文献[21]。我们不在此处叙述这十分冗长的计算，有兴趣的读者可以参考文献[22]。计算结果表明，$T = 0\text{K}$ 下在坐标空间中可将 $j(r)$ 写为

$$j(r) \propto \int d^3r' \frac{R[R \cdot A(r')]}{R^4} J(R) \tag{5-109}$$

这与皮帕尔德非局域关系十分相近(见(3-82)式)。(5-109)式中的 $J(R)$ 函数与皮帕尔德公式中 $\exp[-R/\xi]$ 相对应，图 5-10 中画出了这两个函数。可以看出，从微观理论计算所得结果和皮帕尔德理论基本一致。

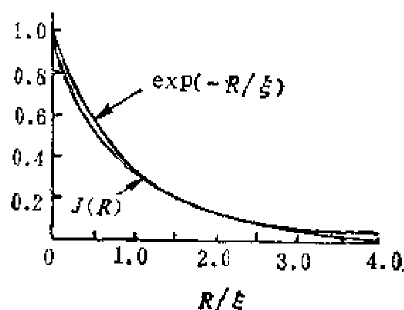


图 5-10 BCS 函数 $J(R)$ 与皮帕尔德相应函数之比较 ($T = 0\text{K}$，纯超导体)

由详细计算所得 (5-109) 右方之系数与皮帕尔德公式对比得到

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi\Delta(0)}$$

注意到 (5-77) 式，可见这与本章第四节用测不准关系得出的估计一致(见 (5-16) 式)。

我们着重指出，在经典理论范围内不可能得到迈斯纳效应。按照经典电磁理论，磁场施于带电粒子上的力总与粒子速度垂直，因而磁场对粒子不作功。这样，从经典理论看来，粒子的能量以及体系的配分函数均与外磁场无关，而体系继续处于无电流的热力学平衡态。但如果按照量子力学理论处理，情况就不是这样。因为在有磁场情况下，粒子的三个速度分量是不可对易的，所以不可能同时给予这三个分量以确定值，当然也就不能谈什么与速度总是垂直的。事实上由于量子力学计算结果，体系的配分函数(因而连自由能)确实与矢量势 $\boldsymbol{A}$ 有关。然而，对自由粒子系统的计算表明，磁场的影响不可能导致迈斯纳效应。本节上面介绍的计算表明，磁场对具有库珀对作用的体系之影响导致迈斯纳效应，而这体系的准粒子谱的重要特点是有一个能隙存在，它把系统的基态与激发态分开。

参 考 文 献

[1] E. Maxwell. Phys. Rev., 78(1950), 477

[2] C. A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright and L. B. Neslitt. Phys. Rev., 78 (1950), 487

[3] H. Fröhlich. Phys. Rev., 79 (1950) 845; Proc. Phys. Soc, A63 (1950), 778

[4] B. T. Matthias, T. H. Geballe and V. B. Compton. Rev. Mod. Phys., 35 (1963), 1

[5] W. S. Corak et al., Phys. Rev., 96 (1954), 1442; Phys. Rev, 99 (1954) 1660; Phys. Rev., 102 (1956), 656

[6] M. A. Biondi et al., Rev. Mod. Phys., 30 (1958), 1109, P. L. Richards and M. Tinkham; Phys. Rev, 119 (1960), 575

[7] L. N. Cooper. Phys. Rev., 104 (1956)1189

[8] H. Fröhlich. Proc. Roy. Soc (London), A 215 (1952), 291

[9] J. Bardeen and D. Pines. Phys. Rev., 99 (1955), 1140

[10] P. G. De Gennes. Superconductivity of Metals and Alloys (W. A. Benjamin, Inc. New York, Amsterdam, 1966), 95
[11] P. T. Matthews. The Relativistic Quantum Theory of Elementary Particle Interactions (Rochester, New york, 1957), 中译本,13～16
[12] J. Bardeen, L.N. Cooper, J. R. Schrieffer. Phys. Rev., 108 (1957), 1175
[13] M. Weger. Rev. Mod. Phys., 36 (1964), 175
[14] J. Labbe, J. Friedel. J. de Phys., 27 (1966) 153, 303; Phys. Rev, 158 (1967), 647, 655
[15] А. Б. Мигдал. Жэтф, 34(1958), 1438
[16] Г. М. Элиашберг. ЖЭТФ, 38 (1960), 966
[17] Y. Nambu. Phys. Rev., 117 (1960), 648
[18] W. L. McMillam. Phys. Rev, 167 (1968)331
[19] G. D. Gaspari and B. L. Gyorffy. Phys. Rev, Lett., 28 (1972), 801
[20] 章立源,尹道乐. 物理学报, 29(1980), 978(也可见 Proc. of 4th Inter. Conf. on surface science and the 3rd European Conf. on Surface Science, (1980, Cannes, France) Vol 1, 188
[21] G. Rickayzen. Theory of Superconeuctivity, ed. by John Wiley & sons. Inc. (1965), 389
[22] A. L. Fetter, J. D. Walecka. Quantum Theory of Many-Particles Systems, ed by McGraw-Hill. Inc. (1971), 454～466

第六章　京茨堡-朗道理论

在超导微观理论的介绍中，我们已经看到，从 BCS 理论得到了超导基态、激发态、能隙等重要概念，并对零电阻效应、迈斯纳效应等超导电性基本实验现象进行了理论解释。无疑，BCS 理论是很成功的，但是，在中间态、邻近效应、混合态的研究中发现，在空间距离为相干长度的线度内，能隙参量 $\Delta(T)$ 的非均匀性是很重要的。如果在 BCS 理论的基础上讨论能隙参量 $\Delta(T)$ 随空间位置变化的非均匀情况则是一件十分困难而且繁琐的工作。与此类似，在伦敦理论的介绍中也可看到，该理论是一种唯象的弱场理论，它没有考虑磁场对超导电子密度 $n_s(T)$ 的影响，也未提及 $n_s(T)$ 在相干长度范围内随空间位置变化的概念。为此，皮帕尔德进行了必要的修正，尽管如此，对于超导体的分类问题，对于第二类超导体的磁化强度随外磁场变化的非线性效应(部分排磁通)等许多特性都难以进行深入的理论分析。

1950年京茨堡 (Ginzburg) 和朗道 (Landau) (以下简称 G-L) 在朗道二级相变理论[1]的基础上建立了超导超导电性唯象理论——京茨堡-朗道理论[2]；1957 年，阿布里柯索夫 (Abrikosov) 进一步求解 G-L 方程，从而预见了第二类超导体混合态的周期性磁通结构[3]；1959 年，戈尔柯夫 (Gor'kov) 证明，G-L 方程可用格林函数方法由微观理论导出，并进一步指明 G-L 理论的有效条件是[4]：磁矢势 $\boldsymbol{A}$ 和序参量 ψ 随空间位置变化比较缓慢。经过上述近十年的发展，形成了具有微观理论基础的京茨堡、朗道、阿布里柯索夫、戈尔柯夫理论，简称 GLAG 理论。限于本书篇幅，这里只介绍 G-L 理论和阿布里柯索夫对 G-L 方程的解法。

G-L 理论是和应用密切有关的第二类超导体研究的理论基础，在超导隧道结的理论分析中也将用到它。本章将由朗道二级相变理论唯象地引进京茨堡-朗道理论，并讨论它在一些特殊情况下的应用。

第一节　二级相变理论[5]简介

1937 年，朗道提出了二级相变的秩序变换理论。设 α 和 β 两相有统一的吉布斯自由能(或化学势)，两相的不同全在秩序度(或称序参量)的不同。例如立方晶系的 CuZn 合金，完全有序意味着 Zn 原子在立方元胞的八个顶角上，Cu 原子处于元胞的体心位置，如图 6-1 (a) 所示。当温度升高时，Cu 原子和 Zn 原子可能发生换位，即 Cu 原子有一定的几率处于原应该是 Zn 原子所在的元胞 8 个顶角阵点上，Zn 原子有一定的几率处于元胞的体心阵点上。对于这种换位情况，我们可理解为晶格点阵结构类型不变，但出现了“无序”过程。随着温度升高，“无序”程度增加，为此引进参量 η 描写有序度

$$\eta = \frac{W_{Cu} - W_{Zn}}{W_{Cu} + W_{Zn}}$$

其中 W_{Cu}、W_{Zn} 分别表示 Cu 原子和 Zn 原子处于元胞体心阵点位置上的几率。对于完全有序态，Cu 原子处于体心的几率 $W_{Cu} = 1$，Zn 原子处于体心的几率 $W_{Zn} = 0$，由上式可

知，完全有序态对应于 $\eta = 1$。当温度升高时，参量 η 减小，即无序程度增加，直到 $W_{Cu} = W_{Zn} = \frac{1}{2}$ 时，CuZn 合金变为完全无序的新相，对应于 $\eta = 0$，如图 6-1(*b*) 所示。

序参量 $\eta \neq 0$ 是有序相，$\eta = 0$ 是无序新相。设温度为 T_C 时，发生这种二级相变，由于二级相变的连续性，在相变点附近 η 可取任意小值。于是，朗道假设在相变点 $T_C(\eta = 0)$ 附近，吉布斯自由能密度可展开为下列形式

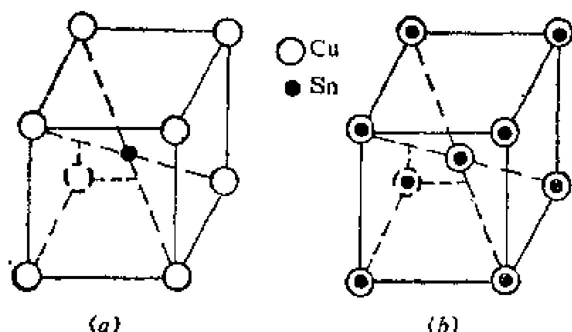


图 6-1　有序变化示意图

$$g(T,p,\eta) = g_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + B\eta^3 + C\eta^4 + \cdots \tag{6-1}$$

其中 g 是吉布斯自由能密度，α、A、B 和 C 是 T、p 的函数。朗道证明，$\alpha = 0$（参看文献[1]，§ 136）。对(6-1)式求二级偏微商有，

$$\frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} = 2A + 6B\eta + 12C\eta^2$$

对于 $\eta = 0$ 的无序相而言，$\eta = 0$ 时 g 应取极小值，于是由上式看出，这要求 $A > 0$；而对于 $\eta \neq 0$ 的有序相而言，$\eta \neq 0$ 时 g 取极小值则要求 $A < 0$。从而可见，在相变的一方 A 为正，另一方 A 为负，在相变点 T_C 上 A 必为零，即

$$A(p,T_C) = 0 \tag{6-2}$$

由此可见，在两相分界线上的二级偏微商为

$$\frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} = 6B\eta + 12C\eta^2$$

进而可知，g 取极小值的必要条件是

$$\begin{aligned} B(p,T_C) &= 0 \\ C(p,T_C) &> 0 \end{aligned} \tag{6-3}$$

既然在相变点上 $C > 0$，那么在相变点附近也有 $C > 0$。对于(6-1)式中三次项系数 $B(p,T)$，在相变点附近，则有两种可能的取值。其一是 $B(p,T) = 0$，即在(6-1)式不出现三次项。相变点的温度、压强关系仅由(6-2)式确定，即在 T,p 平面上由 $A(p,T_C) = 0$ 确定二级相变点所连成的曲线。其二是除相变点之外，$B(T,p)$ 不等于零。那么这时由 $A(p,T) = 0$ 及 $B(p,T) = 0$ 确定相变点，显然在这种情况下只有孤立二级相变点存在。

我们只讨论有二级相变点连成曲线的情况，即取 $B(p,T) = 0$。吉布斯自由能密度展开式(6-1)变为

$$g = g_0 + A(T)\eta^2 + C(T)\eta^4 \tag{6-4}$$

一般情况下压强是给定的，因此展开系数只是温度 T 的函数。在靠近 T_C 的温度范围内，$A(T)$ 可展开为 $(T - T_C)$ 的级数，注意到(6-2)式，则近似有

$$A(T) = (T - T_C)\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{T=T_C} \tag{6-5}$$

对于更高次的 η^4 项，系数 C 可只保留其展开的第一项，即取

$$C(T) = C(T_C) > 0 \tag{6-6}$$

相平衡时，由 g 取极小值的条件确定 η。用(6-4)式取 $\frac{\partial g}{\partial \eta} = 0$ 则给出

$$\eta(A(T)+2C(T)\eta^2)=0$$

从而得到 η 的解

$$\eta=0$$

$$\eta^2=-\frac{A(T)}{2C(T)}=-\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{T=T_C}\frac{(T-T_C)}{2C(T_C)} \tag{6-7}$$

以 η 的平衡值代入 (6-4) 式，得到吉布斯自由能密度，进而可利用热力学公式导出在相变点附近的其它热力学函数。

第二节 京茨堡-朗道方程

一、有效波函数与超导体的吉布斯自由能

在 BCS 建立超导微观理论之前，1950 年，京茨堡和朗道在二级相变理论的基础上，提出了唯象的超导电性理论。其独到之处是对于超导电性引进了一个有效波函数（又称赝波函数）$\psi(\boldsymbol{r})$ 作为复数序参量，从而使

$$\eta^2=|\psi(\boldsymbol{r})|^2=n_s(\boldsymbol{r}) \tag{6-8}$$

其中 $|\psi(\boldsymbol{r})|^2=\psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})$，$\psi^*(\boldsymbol{r})$ 是 $\psi(\boldsymbol{r})$ 的复共轭，$n_s(\boldsymbol{r})$ 为超导电子密度。显而易见，上述有效波函数的引入已经自然地包含了超导电子密度 $n_s(\boldsymbol{r})$ 随空间位置变化的性质，不随空间位置变化只是一种特殊情况。$|\psi(\boldsymbol{r})|^2$ 等于超导电子密度，因此我们把 $\psi(\boldsymbol{r})$ 理解为质量 m^*、电量 e^* 的超导电子有效波函数[注]，并表示为

$$\psi(\boldsymbol{r})=\sqrt{n_s(\boldsymbol{r})}\,e^{i\phi(\boldsymbol{r})} \tag{6-9}$$

其中 $\phi(\boldsymbol{r})$ 为有效波函数的位相。

由二级相变理论可知，$\psi(\boldsymbol{r})=0$ 对应于无序的正常相，$\psi(\boldsymbol{r})\neq 0$ 表示有序的超导相。我们选取 $T,\boldsymbol{H}$ 为独立变量，并定义吉布斯自由能密度 g 为

$$f=u-T_s \tag{6-10}$$

$$g=u-T_s-\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{H}=f-\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{H} \tag{6-11}$$

其中 f 是自由能密度，$\boldsymbol{H}$ 为均匀外磁场，$\boldsymbol{b}$ 为体内磁感应强度。设超导体的体积为 V，则自由能 F 和吉布斯自由能 G 表示为

$$F=\int_V f d\boldsymbol{r} \tag{6-12}$$

$$G=\int_V (f-\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{H})d\boldsymbol{r} \tag{6-13}$$

在外磁场为零的条件下，$\psi(\boldsymbol{r})$ 在空间为恒量，利用 (6-4)，(6-8) 和 (6-11) 式，可将 f 写为

$$f_s(0)=f_n(0)+\alpha|\psi|^2+\frac{\beta}{2}|\psi|^4 \tag{6-14}$$

其中 f 后面括号内的 0 表示无外磁场，下标 s,n 分别表示有序的超导电子和正常电子。为了和超导电性有关文献一致，系数符号 α、$\frac{\beta}{2}$ 分别相当于 (6-4) 式中的 A、C。对比 (6-5) 和 (6-6) 式有

[注] 根据库珀电子对概念可知，$m^*=2m, e^*=2e$，m 和 e 为电子的质量和电荷。

$$\alpha = (T - T_C)\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_{T=T_C} \tag{6-15}$$

$$\beta = \beta(T_C) = \beta_C > 0 \tag{6-16}$$

(6-14)式是无磁场时，$\psi(\boldsymbol{r})$ 空间均匀特殊情形的自由能密度表达式。对于非均匀超导体情况，这时 $\psi(\boldsymbol{r})$ 随空间位置变化，存在梯度 $\nabla\psi(\boldsymbol{r})$，京茨堡-朗道从量子力学考虑认为，在自由能密度表达式 (6-14)式中，需附加和薛定谔方程中出现动能项相似的动能项$|(-i\hbar\nabla)\psi|^2/2m^*$，从而把 (6-14) 式改写为

$$f_s = f_n(0) + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*}|(-i\hbar\nabla)\psi|^2 \tag{6-17}$$

当有磁场时，对上式中的附加动能项再进行推广，即无磁场时 $\boldsymbol{P} = -i\hbar\nabla$ 推广到有磁场时，有 $\boldsymbol{P} = (-i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}))$。对矢势 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$ 有

$$\nabla \times \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{b}(\boldsymbol{r}) \tag{6-18}$$

$\boldsymbol{b}(\boldsymbol{r})$ 是超导体内部的场，对于超导态该量是在比穿透深度小得多的范围内局域的平均值，显然它就是 (6-11) 式中的 $\boldsymbol{b}$。对于矢势 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$ 取伦敦规范

$$\nabla \cdot \boldsymbol{A} = 0 \tag{6-19}$$

$$A_\perp = 0 \tag{6-20}$$

将附加项推广为 $|(-i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}))\psi|^2/2m^*$，同时注意到超导体内部的场的磁场能量密度贡献为 $b^2/2\mu_0$，则在(6-17) 式的基础上，自由能密度推广到有磁场时的最终表达式为

$$f_{SH} = f_n(0) + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*}|(-i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\psi|^2 + \frac{b^2}{2\mu_0} \tag{6-21}$$

代入 (6-11) 式，得到有磁场时吉布斯自由能密度 g 的表达式为

$$g_{SH} = f_n(0) + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*}|(-i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}))\psi|^2 + \frac{b^2}{2\mu_0} - \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{H} \tag{6-22}$$

得到了有外磁场时超导体的自由能和吉布斯自由能密度，从而可写出超导体体积为V时的吉布斯自由能 G_{SH}

$$G_{SH} = \int_V [f_{SH} - \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{H}]d\boldsymbol{r} = \int_V g_{SH}d\boldsymbol{r} \tag{6-23}$$

二、京茨堡-朗道方程的建立及其边界条件

将(6-22)式代入(6-23) 式，则得到体积为V有外磁场时超导体的吉布斯自由能 G_{SH} 表达式。显而易见，它是 ψ^*, ψ 和 $\boldsymbol{A}$ 的函数，进而可对 $\psi^*, \psi, \boldsymbol{A}$ 取变分，求超导体吉布斯自由能取极小值的必要条件。这样作，我们就可得到京茨堡-朗道方程及其边界条件。

(一) 对 ψ^* 取变分

写出超导体吉布斯自由能和 ψ^* 有关的项如下:

$$G_{SH}^{\psi^*} = \int_V\left\{\alpha\psi\psi^* + \frac{\beta}{2}\psi^2(\psi^*)^2 + \frac{1}{2m^*}[(i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A})\psi^*\cdot(-i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A})\psi]\right\}d\boldsymbol{r}$$

则有，

$$\delta G_{SH}^{\psi^*} = \int_V \left\{ \alpha\psi\delta\psi^* + \beta\psi^2\psi^*\delta\psi^* + \frac{1}{2m^*}\left[(i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A})\delta\psi^* \cdot (-i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A})\psi\right]\right\} d\boldsymbol{r}$$

利用矢量公式 $\nabla\cdot(\phi\boldsymbol{f}) = (\nabla\phi)\cdot\boldsymbol{f} + \phi\nabla\cdot\boldsymbol{f}$ 及斯托克斯定理可将上式化为

$$\delta G_{SH}^{\psi^*} = \int_V \left[\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*}(-i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A})^2\psi\right]\delta\psi^* d\boldsymbol{r}$$

$$+ \oint\!\!\oint \left[\frac{i\hbar}{2m^*}(-i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A})\psi\delta\psi^*\right]\cdot d\boldsymbol{s}$$

进而由 $\delta G_{SH}^{\psi^*} = 0$ 可得到第一个 G-L 方程和第一个边界条件

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*}(-i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A})^2\psi = 0 \tag{6-24}$$

边界条件一

$$\boldsymbol{n}\cdot(-i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A})\psi = 0 \tag{6-25}$$

（二）对 $\boldsymbol{A}$ 取变分

写出超导体吉布斯自由能和 $\boldsymbol{A}$ 有关的项如下

$$G_{SH}^{A} = \int_V \left[\frac{1}{2m^*}(i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A})\psi^* \cdot (-i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A})\psi\right.$$

$$\left. + \frac{1}{2\mu_0}(\nabla\times\boldsymbol{A})^2 - \boldsymbol{H}\cdot\nabla\times\boldsymbol{A}\right] d\boldsymbol{r}$$

在得到上式时利用了(6-18)式。对 $\boldsymbol{A}$ 变分得

$$\delta G_{SH}^{A} = \int_V \left[\frac{1}{2m^*}(-e^*\delta\boldsymbol{A})\psi^* \cdot (-i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A})\psi\right.$$

$$+ \frac{1}{2m^*}(i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A})\psi^* \cdot (-e^*\delta\boldsymbol{A})\psi$$

$$\left. + \frac{1}{\mu_0}\nabla\times\boldsymbol{A}\cdot\nabla\times\delta\boldsymbol{A} - \boldsymbol{H}\cdot\nabla\times\delta\boldsymbol{A}\right] d\boldsymbol{r}$$

利用 $\nabla\cdot(\boldsymbol{f}\times\boldsymbol{g}) = \boldsymbol{g}\cdot(\nabla\times\boldsymbol{f}) - \boldsymbol{f}\cdot(\nabla\times\boldsymbol{g})$ 和斯托克斯定理可将上式化为

$$\delta G_{SH}^{A} = \int_V \left\{\frac{i\hbar e^*}{2m^*}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) + \frac{e^{*2}}{m^*}|\psi|^2\boldsymbol{A}\right.$$

$$\left. + \frac{1}{\mu_0}\nabla\times\boldsymbol{b}\right\}\delta\boldsymbol{A}\,d\boldsymbol{r} + \oint\!\!\oint_s \left(\frac{\boldsymbol{b}}{\mu_0} - \boldsymbol{H}\right)\times d\boldsymbol{s}\cdot\delta\boldsymbol{A}$$

进而由 $\delta G_{SH}^{A} = 0$ 可得第二个 G-L 方程和第二个边界条件：

$$\frac{1}{\mu_0}\nabla\times\boldsymbol{b} = \frac{\hbar e^*}{2im^*}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*}|\psi|^2\boldsymbol{A} = \boldsymbol{J}_s \tag{6-26}$$

边界条件二

$$\boldsymbol{n}\times\left(\frac{\boldsymbol{b}}{\mu_0} - \boldsymbol{H}\right) = 0 \tag{6-27}$$

(6-26)中第二个等式是由 $\frac{1}{\mu_0}\nabla\times\boldsymbol{b} = \boldsymbol{J}_s$ 写出的。

下面进一步对第二个 G-L 方程(以下简称 GL II) 和边界条件(6-25)的意义进行讨

论。在弱磁场条件下，n_s 在空间内基本上是均匀的，这时可将 (6-9) 式改写为

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \sqrt{n_s}\, e^{i\phi(\boldsymbol{r})}$$

因此，GL II 在弱场条件下简化为

$$\frac{1}{\mu_0}\nabla\times\boldsymbol{b} = \boldsymbol{J}_s = \frac{e^* n_s}{m^*}(\hbar\nabla\phi(\boldsymbol{r}) - e^*\boldsymbol{A}) \tag{6-28}$$

在超导隧道结的章节中把上式称为推广了的伦敦方程。对 (6-28) 式取旋度，并注意到 $\nabla\times\nabla\phi(\boldsymbol{r}) = 0$ 则得到

$$\nabla\times\boldsymbol{J}_s = -\frac{e^{*2} n_s}{m^*}\nabla\times\boldsymbol{A} = -a\boldsymbol{b}$$

其中第二个等式用到 (6-18) 式和伦敦理论中的系数 a (参见 (3-9I) 及 (3-9II) 式)。显然上式就是伦敦方程。由 GL II 化为伦敦方程只要求超导电子密度 n_s 不随空间位置变化，即

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \sqrt{n_s}\, e^{i\phi(\boldsymbol{r})}$$

此处对有效波函数的假设称为**低场下伦敦刚性有效波函数模型**。令超导电子的广义动量为

$$\boldsymbol{P}_s = (\hbar\nabla\phi(\boldsymbol{r}) - e^*\boldsymbol{A})$$

则推广的伦敦方程 (6-28) 式可写为

$$\boldsymbol{J}_s = e^* n_s \frac{\boldsymbol{P}_s}{m^*} = e^* n_s \boldsymbol{v}_s \tag{6-29}$$

其中 $\boldsymbol{v}_s$ 可理解为超导电子的运动速度。因此，在弱场条件下的结果更清楚地表明 GL II 是有关超导电流的方程，而且 $\boldsymbol{J}_s$ 和 $\boldsymbol{A}$ (或 $\boldsymbol{b}$) 之间的关系是局域的**点点对应的关系**。

在形式上，GL II 和量子力学的有关表达式很相似，但就波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 满足的边界条件而言，则有很大差别。将 (6-9) 式代入边界条件—(6-25) 式，由实部、虚部分别为零得到边界条件的表达式为

$$\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{J}_s(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{6-30}$$

$$\boldsymbol{n}\cdot\nabla n_s(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{6-31}$$

其中 $\boldsymbol{n}$ 是超导体表面正法向单位矢量。(6-30) 式表明，边界条件限制超导电流密度 $\boldsymbol{J}_s$ 只能沿表面流动，其表面的法向分量为零。(6-31) 式限制超导电子密度 $n_s(\boldsymbol{r})$ 沿着表面的法向梯度为零，由有效波函数的定义式 (6-8) 式可以看出，该条件限制 $\psi(\boldsymbol{r})$ 沿表面的法向梯度为零。上述边界条件只对“超导体-真空”或“超导体-绝缘体”的界面适用，如果存在超导体和正常金属构成的界面，则边界条件是[6]

$$\boldsymbol{n}\cdot(-i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A})\psi = i\lambda\psi \tag{6-32}$$

直接用 GLII，由 $\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{J}_s(\boldsymbol{r}) = 0$，可以看出上式是正确的，但是这一条件不能保证上述对 ψ^* 取变分时，δG_{SH}^* 中的第二项面积分为零。G-L 采用 $\lambda = 0$，从而 δG_{SH}^* 中的面积分为零，这一假设是认为吉布斯自由能 G_{SH} 表达式在超导体表面附近仍然有效。

第三节　从京茨堡-朗道方程出发引进超导体的特征长度 $\xi(T)$ 和 $\lambda(T)$

GL 方程是研究超导体非均匀性质的有力工具。但是到目前为止，我们只知道 $\psi(\boldsymbol{r})$ 和

超导电子密度 n_s 之间的关系，所以需要对 GL 方程中的唯象参量 α,β 和有关超导电性物理量之间的联系进一步分析讨论，从而开辟 GL 方程推广应用的途径

一、唯象参量 $\alpha(T),\beta(T)$ 与经验规律

考虑外磁场为零的简单情况，此时超导体的自由能密度用(6-14)式的 $f_s(0)$ 表示。由(6-11)式可知，$g_s(0)=f_s(0)$，因此有

$$G_s(0)=\int_V\left(f_n(0)+\alpha|\psi|^2+\frac{\beta}{2}|\psi|^4\right)dr$$

在零场情况下，n_s 不随空间位置变化，因而可认为有效波函数 ψ 是实数。令 $\partial G_s(0)/\partial\psi=0$，可得空间均匀的两个解

$$\text{无序正常相}\qquad \psi=0 \tag{6-33}$$

$$\text{有序超导相}\qquad |\psi_0|^2=-\frac{\alpha}{\beta}=\frac{|\alpha|}{\beta} \tag{6-34}$$

第二个等式 ψ 下标 0 表示外磁场为零。在相变点 T_C 附近有

$$\alpha=(T-T_C)\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_{T=T_C} \tag{6-15}$$

$$\beta=\beta(T_C)=\beta_C>0 \tag{6-16}$$

将(6-34)式代入(6-14)式，得到零场下超导体的正常态和超导态的自由能密度之差

$$f_s(0)-f_n(0)=-\frac{\alpha^2}{2\beta} \tag{6-35}$$

用第二章热力学公式

$$g_n(T,0)-g_s(T,0)=\frac{1}{2}\mu_0H_C^2$$

并由(6-11)式可知，零场下 $g=f$，由此得到零场下超导态的凝聚能为

$$\frac{1}{2}\mu_0H_C^2=\frac{\alpha^2}{2\beta}=\frac{1}{2\beta_C}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)^2_{T=T_C}(T-T_C)^2 \tag{6-36}$$

在得到上面第二个等式时用了(6-15)和(6-16)式，它们只在相变点 T_C 附近成立。为了便于对上述分析得到更形象的理解，作出零场下有效波函数与自由能密度关系示意图如图 6-2。

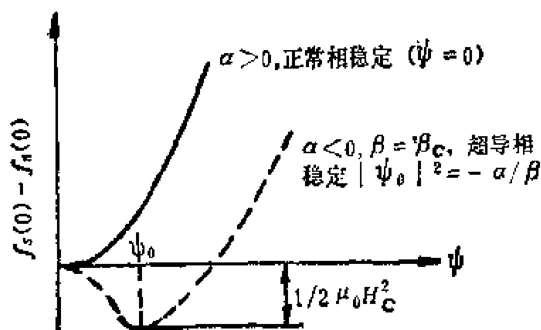


图 6-2　有效波函数与自由能密度关系的示意图

由(6-36)式可知，在相变点附近，超导体的 H_C 与 T 的近似关系为

$$H_C(T)\propto(T_C-T) \tag{6-37}$$

上式和第一章有关经验公式

$$H_C(T)=H_C(0)\left[1-\left(\frac{T}{T_C}\right)^2\right]$$

在 T_C 附近的近似表达式一致。同样，利用(6-34)式和(6-8)式，并代入 $\alpha(T)$ 表达式(6-15)，得到零场下超导电子密度 $n_s(T)$ 表达式和第一章中有关经验公式

$$n_s(T)=n_s(0)\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right]$$

在 T_c 附近的近似表达式一致。还可以利用热力学公式

$$\Delta s = -\frac{\partial(f_n - f_s)}{\partial T}$$

讨论 $T \to T_c$ 时，$\Delta s \to 0$，即熵连续但存在比热跃变。由此可见,GL 方程在 T 接近 T_c 时，得到的结果与经验规律是一致的。

二、在弱场条件下引进超导体的特征长度 $\lambda(T)$ 和 $\xi(T)$ 并说明皮帕尔德理论中相干长度的意义

(一) 首先讨论在弱场条件下的第二个 GL 方程

在弱场条件下,我们可用零场下的有效波函数 $|\phi_0|^2$ 作为初级近似代替 GLII 中的 $|\phi|^2$,并略去 ϕ 的有关梯度项,进而对化简后的 GLII 取旋度,则得到

$$\nabla \times \boldsymbol{J}_s = -\frac{e^{*2}}{m^*}|\phi_0|^2\nabla \times \boldsymbol{A} = -\frac{e^{*2}}{m^*}|\phi_0|^2\boldsymbol{b} \tag{6-38}$$

第二个等号处用到 $\nabla \times \boldsymbol{A} = \boldsymbol{b}$。显而易见,上式和伦敦方程

$$\nabla \times \boldsymbol{J}_s = -a\boldsymbol{B}$$

一致(这里的 $\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 相同)。比较以上两式有

$$\frac{e^{*2}}{m^*}|\phi_0|^2 = a = \frac{1}{\mu_0\lambda^2} \tag{6-39}$$

其中第二个等号是根据伦敦方程中系数 a 的表达式写出的。利用 (6-34) 和 (6-39) 式则可得到由 GL 方程所引进的穿透深度 $\lambda(T)$,即

$$\lambda^2(T) = \frac{m^*\beta(T)}{\mu_0 e^{*2}|\alpha(T)|} \tag{6-40}$$

在相变点 T_c 附近,有

$$\lambda(T) = \left[\frac{m^*\beta_c}{\mu_0 e^{*2}(T_c - T)\alpha'}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{6-41}$$

其中 $\alpha' = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_{T=T_c}$。由 (6-41) 式可以看到，GL 理论无需通过二流体模型 n_s 和 T 的关系而直接引进和温度有关的 $\lambda(T)$。**它是磁场 $\boldsymbol{b}$ 在超导体内发生显著变化的尺度**，且和温度有关。

把 (6-40) 式，(6-34) 式和 (6-36) 式联立,可以解出

$$|\phi_0|^2 = m^*/\mu_0 e^{*2}\lambda^2(T) \tag{6-42}$$

$$\beta(T) = (\mu_0^3 e^{*4}/m^{*2})H_c^2(T)\lambda^4(T) \tag{6-43}$$

$$\alpha(T) = -(\mu_0^2 e^{*2}/m^*)H_c^2(T)\lambda^2(T) \tag{6-44}$$

令 $t = T/T_c$，上式在相变点 T_c 附近的近似关系为

$$|\phi_0|^2 = n_{s0} \propto (1-t) \propto T_c - T \tag{6-45}$$

$$\alpha \propto (t-1) \propto T - T_c \tag{6-46}$$

$$\beta \propto 1/(1+t^2)^2 \tag{6-47}$$

得到上式时，用到 $\lambda(T)$ 和 $H_c(T)$ 的经验公式在 T_c 附近的近似表达式。由 (6-46) 式可看出,当 $T > T_c$ 时，$\alpha > 0$；当 $T < T_c$ 时，$\alpha < 0$。由 (6-47) 式可以看出,在相变点附近

($t\simeq 1$)，有 $\beta\simeq\beta_C$ 为常数。这说明把二级相变理论推广到超导电性领域时，只要温度接近临界温度，对唯象参量的一些假设是正确的。

（二）其次讨论在弱场条件下的第一个 GL 方程（以下简称 GLI）

在弱场条件下，我们认为超导体的内场 $\boldsymbol{b}$ 很小，近似可以忽略（即令 $\boldsymbol{A}=0$），因此 GLI 可化简为

$$\alpha\phi+\beta|\phi|^2\phi-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2\phi=0 \tag{6-48}$$

选取 ϕ 为实数的规范，且引入无量纲的、用零场有效波函数 ϕ_0 约化的有效波函数

$$f=\frac{\phi}{\phi_0} \tag{6-49}$$

代入上式，并将 $-\alpha$ 前的负号放入负值的 α 内取正值以 $|\alpha|$ 表示，利用 (6-34) 式，则 (6-48) 式化简为

$$\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|}\nabla^2 f+f-f^3=0 \tag{6-50}$$

京茨堡-朗道引进相干长度 $\xi(T)$，定义为

$$\xi^2(T)=\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \tag{6-51}$$

因而 (6-50) 式可表示为

$$\xi^2(T)\nabla^2 f=-f(1-f^2) \tag{6-52}$$

为了便于说明 GL 引进的相干长度 $\xi(T)$ 的意义，设超导样品为半无限大样品，占满 $x>0$ 空间，则上式简化为

$$\xi^2(T)\frac{d^2f}{dx^2}=-f(1-f^2) \tag{6-53}$$

其边界条件是

$$x\to\infty \text{ 时，} f\to 1,\quad \frac{df}{dx}\to 0$$

$$x\to 0 \text{ 时，} f\to 0$$

将 (6-53) 式乘以 $2\frac{df}{dx}$ 并积分，用到上述边界条件，则得到

$$\xi^2(T)\left(\frac{df}{dx}\right)^2=\frac{1}{2}(1-f^2)^2 \tag{6-54}$$

由于 $f=\frac{\phi}{\phi_0}$ 值随 x 的增大而增加，取

$$\frac{df}{dx}=\frac{(1-f^2)}{\sqrt{2}\,\xi(T)} \tag{6-55}$$

对上式积分，并用边界条件，有

$$f(x)=\tanh\frac{x}{\sqrt{2}\,\xi(T)} \tag{6-56}$$

图 6-3 绘出半无限大样品表面附近的 f 的空间变化曲线。

由图 6-3 可见，在弱场条件下，样品表面附近空间距离为 $\xi(T)$ 的线度内，存在有效波函数 ψ 由零到 ψ_0 的变化。也就是说，弱场对超导电子（$|\psi|^2 = n_s$）的影响不限于穿透深度 $\lambda(T)$，而是在相干长度 $\xi(T)$ 范围内。这一结论与皮帕尔德提出的相干长度概念一致。

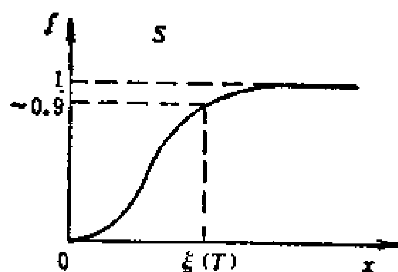


图6-3　样品表面附近的 f 空间变化示意图

对于(6-53)式，还可以采用另一种近似处理，将弱场对 ψ 的影响看成弱场引起 ψ 局部很微小的扰动，即在 x 处存在 ψ 相对于 ψ_0 作很小偏离的情况，用

$$f(x) = 1 + g(x) \tag{6-57}$$

其中 $g(x) \ll 1$ 表示这种很小的偏离。由 (6-49) 和 (6-8) 式很易看出。这表示在 x 处出现 n_s 相对于 n_{s0} 的很小的偏离。将(6-57)式代入(6-53)式展开，只保留 $g(x)$ 的一次项，得到

$$\frac{d^2}{dx^2}g(x) = \frac{2}{\xi^2(T)}g(x) \tag{6-58}$$

扰动随 x 的增大而减弱，取其解的形式为

$$g(x) \sim e^{-\frac{\sqrt{2}x}{\xi(T)}} \tag{6-59}$$

从而可见在 x 处出现扰动 $g(x)$ 时，**在空间内要经过 $\xi(T)$ 距离后这个扰动的影响方才消失** $(g \sim 0)$。这说明有效波函数(或超导电子)在坐标空间 $\xi(T)$ 范围内是相互有关的，任何一点出现微小扰动，都会通过这种相关性波及到空间 $\xi(T)$ 的范围。

把 (6-15) 式代入 (6-51) 式，则得到 GL 理论引进的相干长度

$$\xi(T) = \frac{\hbar}{[2m^*(T_C - T)\alpha']^{\frac{1}{2}}} \tag{6-60}$$

其中 $\alpha' = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_{T=T_C}$。显然，GL 相干长度 $\xi(T)$ 不同于皮帕尔德引进的与温度无关的相干长度(纯超导体为 ξ_0，脏超导体为 $\xi(l)$)，它进一步表明超导体的相干长度是和温度有关的。

戈尔柯夫理论[7]对纯超导体导出

$$\xi(T) = 0.74\left[\frac{T_C}{T_C - T}\right]^{\frac{1}{2}}\xi_0 \tag{6-61}$$

对于电子平均自由程为 l 的脏超导体导出

$$\xi(T) = 0.85(\xi_0 l)^{\frac{1}{2}}\left[\frac{T_C}{T_C - T}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{6-62}$$

通过在弱场条件下对 GLI 和 GLII 的分析讨论，我们看到，GL 方程同时引进了超导体的穿透深度和相干长度两个重要参量。它是伦敦方程的有效推广，也包含了皮帕尔德理论的主要物理内容。戈尔柯夫从理论上导出 α, β 后，进一步把 $\xi(T), \lambda(T)$ 与费米速度、费米面附近的能态密度及皮帕尔德相干长度联系起来[7]。

三、京茨堡-朗道参量 κ

在前述 $\lambda(T)$ 和 $\xi(T)$ 的基础上，引进京茨堡-朗道参量 κ，即定义

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} \tag{6-63}$$

用(6-40)和(6-51)式，且考虑温度在相变点 T_C 附近，则上式化为

$$\kappa = \frac{m^*}{e^*\hbar}\left(\frac{2\beta_C}{\mu_0}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{6-64}$$

显而易见，κ 为常数，它表征不同超导体的 $\lambda(T)$ 与 $\xi(T)$ 的比值。将(6-40)，(6-51)和(6-36)代入(6-63)式可得到

$$\kappa = \sqrt{2}\,\mu_0\frac{e^*}{\hbar}\lambda^2(T)H_C(T) \tag{6-65}$$

用 λ, H_C 与 T 的经验公式代入上式，当温度处于相变点 T_C 附近时，κ 是和温度无关的常数。由上式还可看到，从实验测得 $\lambda(T)$ 和 $H_C(T)$ 后，则可推得超导体的 κ 值。

对于纯超导体和脏超导体，戈尔柯夫理论推导得到[8]

1）对于纯超导体的极限情况有 $\xi(T)$ 的表达式(6-61)。而

$$\lambda(T) = \frac{\lambda_L(0)}{\sqrt{2}}\left(\frac{T_C}{T_C - T}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{6-66}$$

$$\kappa = \kappa_0 = 0.96\,\frac{\lambda_L(0)}{\xi_0} \tag{6-67}$$

其中 $\lambda_L(0)$ 是 $T = 0\mathrm{K}$ 时的伦敦穿透深度，皮帕尔德相干长度 $\xi_p = \xi_0$。

2）对于脏超导体的极限情况（$l \ll \xi_0$）有 $\xi(T)$ 的达式(6-62)，而

$$\lambda(T) = 0.615\lambda_L(0)\left(\frac{\xi_0}{l}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{T_C}{T_C - T}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{6-68}$$

$$\kappa = 0.725\,\frac{\lambda_L(0)}{l} \tag{6-69}$$

其中 l 是电子平均自由程，皮帕尔德相干长度 $\xi_p = l$。

四、关于 GL 理论的有效条件问题

戈尔柯夫对 GL 方程作了微观推导，从而指出其有效条件是：磁矢量 $\boldsymbol{A}$ 和序参量 ψ 随空

位置变化比较缓慢。为使我们在应用 GL 理论时注意到这一有效条件，简要作以下说明。有效条件要求 $\psi(\boldsymbol{r})$ 随空间变化缓慢，即要求有效波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 在数量级为皮帕尔德相干长度 ξ_p 的距离上变化缓慢，即

$$\xi(T) \gg \xi_p$$

以纯超导体为例，用(6-61)式，并注意到此时 $\xi_p = \xi_0$，则这一条件相当于要求

$$\frac{T_C - T}{T_C} \ll 1$$

无疑，这一条件在温度 T 接近 T_C 时是满足的。有效条件要求 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$ 随空间变化缓慢的这一点和 GLII 是局域的电流方程是一致的，即 $\boldsymbol{r}_0$ 点的 $\boldsymbol{J}_s(\boldsymbol{r})$ 完全由 $\boldsymbol{r}_0$ 点的 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_0)$ 所决定；在皮帕尔德理论中已论述过这一局域近似条件要求

$$\lambda(T) \gg \xi_p$$

这就是说，在数量级为 ξ_p 的距离上，$\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{A}$ 随空间位置变化缓慢。对于纯超导体，$\xi_p \simeq \xi_0$，

再利用 (6-66) 式，上述局域近似条件相当于要求

$$\frac{T_C - T}{T_C} \ll \left[\frac{\lambda_L(0)}{\xi_0}\right]^2$$

显然，当 T 接近于 T_C 时这条件也是满足的。由此可见，温度 T 接近临界温度 T_C 时，满足了戈尔柯夫有效条件的要求。当温度远离 T_C 时，GL 方程需作进一步修正和推广[9]

第四节　界面能与两类超导体

在中间态的介绍中，我们已经指出，第一类超导体存在正的界面能概念。GL 方程是计算界面能的有力工具，下面我们要表明它严格地给出：

$$\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ 时，界面能为正}$$

$$\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ 时，界面能为负}$$

第一类超导体是正界面能超导体；第二类超导体是负界面能超导体，两类超导体的分界线是 $\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}}$。

一、一维模型和界面能定义

一维模型假设在无限大超导体样品中，ϕ 只是 x 的函数，$\boldsymbol{b}$ 的方向为 z 方向只是 x 的函数，即 $\boldsymbol{b} = b(x)\boldsymbol{k}$。$\phi(x)$ 和 $b(x)$ 随 x 连续变化，设样品内存在垂直于 x 方向的界面，在 $x \to \infty$ 处为超导态；在 $x \to -\infty$ 处为正常态。由此可见，一维模型的边界条件是

$$x \to -\infty \text{ 时，} \phi_{-\infty} = 0, \quad b_{-\infty} = \mu_0 H_C \text{[注]}$$

$$x \to +\infty \text{ 时，} \phi_{+\infty} = \phi_0, \quad b_{+\infty} = 0 \tag{6-70}$$

用 GL 理论中吉布斯自由能表达式

$$G_{SH} = \int_V \left[f_n(0) + \alpha|\phi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\phi|^4 + \frac{1}{2m^*}|(-i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A})\phi|^2 + \frac{b^2}{2\mu_0} - \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{H}\right] d\boldsymbol{r}$$

对于一维模型，令

$$\boldsymbol{b} = b(x)\boldsymbol{k}, \text{ 则有 } \boldsymbol{A} = -A(x)\boldsymbol{j}$$

$$\boldsymbol{H} = H_C\boldsymbol{k} \tag{6-71}$$

将 (6-71) 代入上面的 G_{SH} 的表达式，并令垂直于 x 方向的界面面积为 s，则得到

$$G_{SH} = s\int_{-\infty}^{\infty} \left[f_n(0) + \alpha|\phi|^2 + \frac{\beta}{2}|\phi|^4 + \frac{1}{2m^*}|(-i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A})\phi|^2 + \frac{b^2}{2\mu_0} - bH_C\right] d\boldsymbol{r} \tag{6-72}$$

〔注〕采用对中间态的分析结果，界面处于平衡稳定状态时，正常态区域内的 $b = \mu_0 H_C$。

在零场下，整个样品处于均匀超导态时，吉布斯自由能密度为 $g_s(0)$，因而上述系统无界面时吉布斯自由能为

$$G_s = s\int_{-\infty}^{+\infty} g_s(0)dx = s\int_{-\infty}^{+\infty}\left(g_n(0) - \frac{1}{2}\mu_0 H_C^2\right)dx \tag{6-73}$$

上面第二个等号用了哥特-卡西米尔公式 (2-14)。

我们定义超导-正常界面能密度 σ_{NS} 为

$$\sigma_{NS} = \frac{1}{s}(G_{SH} - G_s) \tag{6-74}$$

将 (6-72) 和 (6-73) 式代入上式，并用 (6-11) 和 (6-71) 式化简，即得

$$\sigma_{NS} = \int_{-\infty}^{+\infty}\left[\alpha|\phi|^2 + \frac{\beta}{2}|\phi|^4 + \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 + \frac{e^{*2}A^2}{2m^*}|\phi|^2 + \frac{(b-\mu_0 H_C)^2}{2\mu_0}\right]dx \tag{6-75}$$

利用 (6-71) 式可将 GLI 化简为一维表达式

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2\phi}{dx^2} + \frac{e^{*2}A^2}{2m^*}\phi + \alpha\phi + \beta\phi^3 = 0 \tag{6-76}$$

把上式乘以 ϕ^*，取 x 由 $-\infty$ 到 $+\infty$ 积分并利用边界条件则得

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\left[\alpha|\phi|^2 + \beta|\phi|^2\phi^2 + \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 + \frac{e^{*2}A^2}{2m^*}|\phi|^2\right]dx = 0 \tag{6-77}$$

利用 (6-77) 式对 (6-75) 式化简得

$$\sigma_{NS} = \int_{-\infty}^{+\infty}\left[-\frac{1}{2}\beta|\phi|^2 + \frac{(b-\mu_0 H_C)^2}{2\mu_0}\right]dx \tag{6-78}$$

二、超导体的分类

我们采用约化有效波函数 $f = \phi/\phi_0$，进而用 (6-34) 和 (6-36) 式，可将 (6-78) 式表示为

$$\sigma_{NS} = \frac{1}{2}\mu_0 H_C^2\int_{-\infty}^{+\infty}\left[-|f|^4 + \left(1 - \frac{b}{\mu_0 H_C}\right)^2\right]dx$$

由此定义界面能的特征长度 δ 为

$$\delta = \int_{-\infty}^{+\infty}\left[-|f|^4 + \left(1 - \frac{b}{\mu_0 H_C}\right)^2\right]dx$$

从而界面能为

$$\sigma_{NS} = \frac{1}{2}\mu_0 H_C^2\delta \tag{6-79}$$

对 GL 方程进行数值求解，由 $\phi(x)$，$b(x)$ 分布即可确定 δ。在特殊情况下的结果是[7]

$\kappa \ll 1$ 时，$\delta = \dfrac{4\sqrt{2}}{3}\xi$

$\kappa = \dfrac{1}{\sqrt{2}}$ 时，$\delta = 0$

$\kappa \gg 1$ 时，$\delta = -\dfrac{8(\sqrt{2}-1)}{3}\lambda$ (6-80)

将（6-80）式代入（6-79）式，可见以京茨堡-朗道参量 $\kappa=\frac{1}{\sqrt{2}}$ 为界，将超导体分为两类。一类界面能 σ_{NS} 为正$\left(\kappa<\frac{1}{\sqrt{2}}\right)$，如除铌、钒、锝之外的纯超导元素，称之为第一类超导体；另一类超导体的界面能为负 $\left(\kappa>\frac{1}{\sqrt{2}}\right)$，如铌、钒、锝和其它超导合金、化合物是第二类超导体。第二类超导的基本特征是界面能为负，故又称为负界面能超导体。它比第一类超导体有更加丰富的实验现象，我们将在第八章中介绍。

戈尔利夫从理论上得到 κ 的表达式。对于纯超导体（$l>\xi_0$）有[10]

$$\kappa=1.61\times10^{24}\left(\frac{T_C\gamma^{3/2}}{n^{4/3}}\right)\left(\frac{S_f}{S}\right)^2 \tag{6-81}$$

其中 γ 是电子比热系数(单位：$10^{-7}J\cdot cm^{-3}K^{-2}$)，$n$ 为价电子数密度，S 是费米面的自由面积，S_f 是具有数密度 n 的自由电子气的费米面积。

古德曼（Goodman）对于脏超导体（$l<\xi_0$）得到 κ 的经验公式[11]

$$\kappa=\kappa_0+7.53\times10^6\rho_n\gamma^{\frac{1}{2}} \tag{6-82}$$

其中 ρ_n 是脏超导体处于正常态时的剩余电阻率。上式表示，脏超导体的 κ 值随其剩余电阻率的增加而增加。回顾皮帕尔德理论中曾提到杂质增加会引起 λ 增加，ξ 减小，因此，从物理意义上讲，上式是可以理解的。

表 6-1 列出典型的 κ 值，说明以 $\kappa=\frac{1}{\sqrt{2}}$ 为界的超导体分类。由表 6-1 还可看出，从纯铅到铅铟合金，铟含量的增加使 κ 值增加。

表 6-1　典型的 κ-值表

材料类型	材料名称	κ 值	超导体类型
纯超导元素	In	0.07	第一类
纯超导元素	Pb	0.33	第一类
超导合金	Pb-15.2%In	2.9	第二类[12]
超导合金	Pb-17.0%In	4.1	第二类[12]
超导合金	Pb-23.9%In	4.6	第二类[12]
纯超导元素	Nb	1.1	第二类
超导合金	NbTi	20	第二类
超导化合物	Nb_3Sn	34	第二类

第五节　薄膜超导体的临界磁场和临界电流

一、超导薄膜的临界场 H_C'

在第三章中曾用伦敦理论讨论了第一类超导体的临界场，当薄膜厚度 $d\ll\lambda$ 时，有

$$H_C'=\sqrt{3}\,\frac{\lambda}{d}H_C \tag{3-95b}$$

但是实验发现，这一理论值偏小。我们将 GL 理论应用于超导薄膜，预期可得到更好的结果。

设有 GL 参量 $\kappa\ll1$，厚度 $2d\ll\lambda$ 的超导薄膜，如图 6-4 所示。

以 $2d$ 表示膜厚，外磁场 $\boldsymbol{H}$ 平行于膜面，处在 y 方向。因为 $\kappa \ll 1$，可见 $\lambda \ll \xi$，因此可认为在数量级为 λ 的距离内，ψ 变化是很缓慢的，再考虑到 $2d \ll \lambda$，则可认为在整个样品内 ψ 是常数，选择适当规范使 ψ 为实数[注]。利用 GL 理论的吉布斯自由能表示式

$$G_{SH} = \int_V \left[f_n(0) + \alpha|\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*}|(-i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A})\psi|^2 + \frac{b^2}{2\mu_0} - \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{H} \right] dr$$

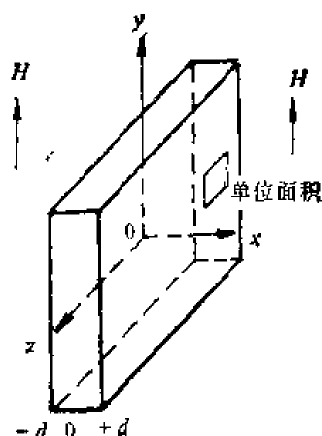


图 6-4　超导薄膜样品示意图

由于这时 ψ 是和空间位置无关的函数，所以可略去 ψ 的梯度项，并考虑到 $\boldsymbol{H}$ 平行于膜面，在 y 方向有 $\boldsymbol{H} = H\boldsymbol{j}$，$\boldsymbol{b} = b\boldsymbol{j}$ $(\boldsymbol{A} = -A\boldsymbol{k})$，则单位膜面内的吉布斯自由能为 G_f，即

$$G_f = \int_{-d}^{+d} \left[f_n(0) + \alpha\psi^2 + \frac{\beta}{2}\psi^4 + \frac{e^{*2}A^2}{2m^*}\psi^2 + \frac{b^2}{2\mu_0} - bH \right] dx \tag{6-83}$$

我们只在临界场附近进行计算，即 $H \lesssim H_C'$，因此略去对外磁场的屏蔽效应，令体内场和外磁场近似相等，有

$$\boldsymbol{b} = \mu_0 H\boldsymbol{j} \qquad (\boldsymbol{A} = \mu_0 Hx\boldsymbol{k}) \tag{6-84}$$

用(6-84)化简(6-83)式为

$$G_f = \frac{e^{*2}(\mu_0 H)^2 d^3}{3m^*}\psi^2 + 2d\left[f_n(0) + \alpha\psi^2 + \frac{\beta}{2}\psi^4 - \frac{\mu_0}{2}H^2 \right] \tag{6-85}$$

按照 GL 理论的一般作法，对单位面积超导膜的 G_f 取极小值的必要条件是

$$\psi^2 = -\frac{\alpha}{\beta} - \frac{e^{*2}(\mu_0 H)^2 d^2}{6m^*\beta} \tag{6-86}$$

这是外磁场为 H 时，厚度为 $2d$ 超导薄膜的平衡态有效波函数，用(6-34)，(6-36)和(6-40)式将上式化为

$$\psi^2 = \psi_0^2\left[1 - \frac{d^2H^2}{6\lambda^2 H_C^2} \right] = n_{SH} \tag{6-87}$$

其中 ψ_0 是零场下的超导电子有效波函数，λ 是由(6-40)式定义的穿透深度，H_C 是大块样品的临界场。第二个等号是由 ψ 定义写出，n_{SH} 表示外磁场为 H 时的超导电子密度。从(6-87)式可见，ψ^2(即 n_{SH})是 H 的函数，当外磁场增加到 $H = H_C'$ 时，$n_{SH} = 0$，样品转变为正常态，因此由(6-87)式定义超导薄膜的临界场

$$H_C' = \sqrt{6}\,\frac{\lambda}{d} H_C \tag{6-88}$$

显然，GL 理论给出的超导薄膜临界场比伦敦理论给出的结果要大一个因子 $\sqrt{2}$，从而修正了伦敦理论给出的结果，与实验结果符合得更好一些。利用(6-88)式可将(6-87)式表示为

[注] 参见 A.L. Fetter.《Quantum Theory of many-particle Systems》(McGraw-Hill Book Company,1971)。

$$\frac{\psi^2}{\psi_0^2} = 1 - \frac{H^2}{(H_C')^2} = \frac{n_{sH}}{n_{s0}} \tag{6-89}$$

这一表达式给出了 GL 理论在第一类超导体薄膜应用中得到的另外一个重要结果。(6-89)式平行膜面的外磁场由零连续增加到 H_C' 时,有效波函数 ψ 也随之由 ψ_0 连续减少到零。这表示第一类超导体薄膜在 $H = H_C'$ 时的相变是二级相变,伦敦理论不能给出这一结果。事实上,GL 论文中给出了薄膜的临界厚度 $2d_C$ 为

$$2d_C = \sqrt{5}\ \lambda(T) \tag{6-90}$$

并指出:

$d > d_C$ 时,同大块样品一级相变

$d < d_C$ 时, GL 预言为二级相变。

在超导隧道结的实验中证实了上述结论[13]。

二、超导薄膜的临界电流 J_C

由于薄膜样品的厚度 $2d \ll \lambda \ll \xi$,因此可认为 n_s 在样品内是均匀的,从而(6-9)式可改写为

$$\psi(r) = \sqrt{n_s}\, e^{i\phi(r)} \tag{6-91}$$

而 GL II 可表示为(6-28)和(6-29)式,重写如下

$$J_s = \frac{e^* n_s}{m^*}(\hbar\nabla\phi(r) - e^*A) = e^* n_s \frac{P_s}{m^*} = e^*|\psi|^2 v_s \tag{6-92}$$

回顾 GL 建立有外磁场的超导体的吉布斯自由能时,曾增加一项附加的动能项。对于超导薄膜,存在超导电流密度 J_s,因而在自由能密度表达式中应增加的动能项为

$$\frac{1}{2} m^* n_s v_s^2 = \frac{1}{2} m^* |\psi|^2 v_s^2$$

于是(6-21)式可写为

$$f_{sH} = f_n(0) + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2} m^*|\psi|^2 v_s^2 + \frac{b^2}{2\mu_0} \tag{6-93}$$

由自由能密度取极小值的必要条件,得到平衡状态下 $|\psi|^2$ 与 v_s^2 的关系式为

$$\alpha + \beta|\psi|^2 + \frac{1}{2} m^* v_s^2 = 0 \tag{6-94}$$

将(6-49)和(6-34)式代入上式,得到

$$v_s^2 = \frac{2|\alpha|}{m^*}(1 - |f|^2) \tag{6-95}$$

将(6-95)式代入(6-92),得到超导电流密度为

$$J_s = e^*|\psi_0|^2\left(\frac{2|\alpha|}{m^*}\right)^{\frac{1}{2}}|f|^2(1 - |f|^2)^{\frac{1}{2}} \tag{6-96}$$

其中约化有效波函数 $f = \frac{\psi}{\psi_0}$。由(6-96)式可见,当

$$|f|^2 = \frac{|\psi|^2}{\psi_0^2} = \frac{n_s}{n_{s0}} = \frac{2}{3} \tag{6-97}$$

J_s 取极大值。将 (6-97) 式代入 (6-96) 式，并定义此极大值为 J_c，即

$$J_c = J_{s,\max} = \frac{2}{3\sqrt{3}} e^* \psi_0^2 \left(\frac{2|\alpha|}{m^*}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{6-98}$$

图 6-5 表示出 J_s 值与 $|f|^2$ 的关系曲线。

由图 6-5 可知，当 $|f|^2 = 1$ 时，$J_s = 0$，此后 J_s 随着 $|f|^2$ 的减少而增加，直到 $|f|^2 = \frac{2}{3}$ 时，J_s 取极大值为 J_c。由此可见，$|f|^2$ 取值在 1 到 $\frac{2}{3}$ 范围内，样品处于无阻载流的亚稳态。

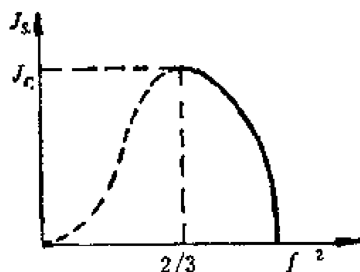


图 6-5 J_s 与 $|f|^2$ 的关系示意图

在用 GL 理论讨论超导薄膜的过程中，我们还可看到，利用样品的尺寸条件 ($2d \ll \lambda \ll \xi$) 使得 $\psi(\boldsymbol{r})$ 和 $\boldsymbol{b}(\boldsymbol{r})$ 随空间位置变化缓慢，从而简化 GL 方程，并解得更多的超导电性的信息。类似的 GL 方程的线性化方法，在第八章中将得到进一步发挥。

第六节　全磁通守恒和磁通量子化

在本章第二节对 GL II 的讨论中，已知 GL II 和量子力学中粒子在电磁场中运动的粒子几率流密度的表达式十分相似。对于 GL I，若令 $\boldsymbol{P} = -i\hbar\nabla, V(\boldsymbol{r}) = \beta|\psi|^2$，同样也可得到与薛定谔方程十分相似的表达式

$$\left[\frac{1}{2m^*}(\boldsymbol{P} - e^*\boldsymbol{A})^2 + V(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r}) = |\alpha|\psi(\boldsymbol{r})$$

这种相似性从一个侧面说明，GL 引进有效波函数描述超导电子是正确的，同时预示超导态存在量子化现象。实际上用 GL 方程可以得到超导态的磁通量子化结果，且得到了实验证实。磁通量子化概念在超导隧道结和第二类超导体的有关章节中都将用到。

一、全磁通守恒定律

我们将导出一个适用于超导环或其它多连通超导体的"磁通"守恒定律。设有一个处于超导态的多连通超导体，如图 6-6 所示，在 A 处有一个空洞，在超导体内作回路曲线 C 环绕这个空洞。令曲面 S 是以 C 为边界的任意曲面，这一曲面一部分处在超导体区域，一部分处在非超导的空洞区域。但是在整个 S 面上应满足麦克斯韦方程

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} \tag{6-99}$$

在 S 曲面上求积分，并应用斯托克斯定理，即有

$$\oint_C \boldsymbol{E} \cdot d\boldsymbol{l} = -\frac{\partial}{\partial t}\iint_S \boldsymbol{B} \cdot d\boldsymbol{s} \tag{6-100}$$

因为回路曲线 C 全部在超导体内，所以上式左侧回路积分可用伦敦方程

$$\frac{\partial \boldsymbol{J}_s}{\partial t} = aE$$

于是 (6-100) 式化为

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\{\iint_S \boldsymbol{B}\cdot d\boldsymbol{s}+\oint_C \frac{1}{a}\boldsymbol{J}_s\cdot d\boldsymbol{l}\right\}=0 \tag{6-101}$$

由此可见

$$\Phi_C=\iint_S \boldsymbol{B}\cdot d\boldsymbol{s}+\oint_C \frac{1}{a}\boldsymbol{J}_s\cdot d\boldsymbol{l} \tag{6-102}$$

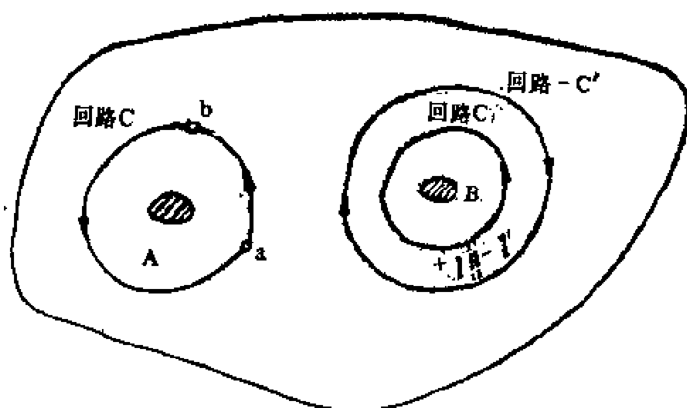


图 6-6　积分回路

是一不随时间而变的守恒量，我们称 Φ_C 是穿过以C为边界的曲面S的**全磁通**。如果超导体很厚，我们将回路曲线选择在远离空洞的超导体内部（即远在穿透深度之外，曲线C上 $\boldsymbol{J}_s$ 为零），则全磁通可表示为熟悉的磁通量形式，即

$$\Phi_C=\iint_S \boldsymbol{B}\cdot d\boldsymbol{s}$$

如果上述曲面S不包含空洞，曲线C仍完全在超导体内，那么在这特例情况下，我们可以直接取伦敦方程 $\boldsymbol{B}=-\frac{1}{a}\nabla\times\boldsymbol{J}_s$ 沿S面积分而得到

$$\iint_S \boldsymbol{B}\cdot d\boldsymbol{s}=-\oint_C \frac{1}{a}\boldsymbol{J}_s\cdot d\boldsymbol{l}$$

或写为

$$\Phi_C=\iint_S \boldsymbol{B}\cdot d\boldsymbol{s}+\oint_C \frac{1}{a}\boldsymbol{J}_s\cdot d\boldsymbol{l}=0 \tag{6-103}$$

这表明，只要曲面S不包含空洞，那么全磁通 Φ_C 就消失。进一步我们证明：**全磁通 Φ_C 守恒是C包围的空洞的性质，并不是曲线C的性质**。如图6-6中的 B 处有一个空洞，有两条回路曲线C，C′环绕这个空洞。下面证明这两条曲线定义的同一空洞的全磁通是相等的，即 $\Phi_C=\Phi_{C'}$。在C和C′曲线之间作辅助线 1，1′，对图中用箭头所示的回路 $C-1-(-C')-1'$ 而言，可应用(6-103)式得

$$\iint_{S-S'} \boldsymbol{B}\cdot d\boldsymbol{s}+\oint_C \frac{1}{a}\boldsymbol{J}_s\cdot d\boldsymbol{l}+\oint_{-C'} \frac{1}{a}\boldsymbol{J}_s\cdot d\boldsymbol{l}=0$$

回路中沿 1，1′ 两段的积分互相抵消；又由于 $\oint_{-C'}=-\oint_{C'}$，所以由上式有

$$\iint_S \boldsymbol{B}\cdot d\boldsymbol{s}+\oint_C \frac{1}{a}\boldsymbol{J}_s\cdot d\boldsymbol{l}=\iint_{S'} \boldsymbol{B}\cdot d\boldsymbol{s}+\oint_{C'} \frac{1}{a}\boldsymbol{J}_s\cdot d\boldsymbol{l}$$

由(6-102)可见

$$\Phi_C=\Phi_{C'} \tag{6-104}$$

这说明，对于任何包围同一个空洞的曲线 C' 来讲，$\Phi_{C'}$ 均具有同一值，其值与选取哪一个回路无关，即全磁通守恒反映了该回路曲线所环绕的空洞的性质。从计算上讲，可以选取最为方便的回路。

二、磁通量子化

在全磁通守恒定律的基础上，由 GL 方程可以证明超导态的磁通是量子化的。在弱场条件下，我们已有简化的 GL II 表达式(6-28)，即

$$\boldsymbol{J}_s = \frac{e^* n_s}{m^*}(\hbar\nabla\phi(\boldsymbol{r}) - e^*\boldsymbol{A})$$

其中 $\phi(\boldsymbol{r})$ 是有效波函数的位相，由上式 $\phi(\boldsymbol{r})$ 可表示为

$$\nabla\phi(\boldsymbol{r}) = \frac{e^*\boldsymbol{A}}{\hbar} + \frac{m^*}{\hbar e^* n_s}\boldsymbol{J}_s \tag{6-105}$$

如图 6-6 所示，A 处 C 曲线上从 a 到 b 点有效波函数的位相差是

$$\phi(b) - \phi(a) = \int_{C_{ab}} \nabla\phi(\boldsymbol{r}) \cdot d\boldsymbol{l}$$

如果沿着回路曲线 C，由 a 点出发经过 b 点环绕一周回到 a 点，则有效波函数的位相差是

$$\oint_C \nabla\phi(\boldsymbol{r}) \cdot d\boldsymbol{l}$$

在弱场条件下有 $\psi(\boldsymbol{r}) = \sqrt{n_s}\, e^{i\phi(\boldsymbol{r})}$，因此有效波函数是单值函数，其上述位相差应是 2π 的整数倍，即

$$\oint_C \nabla\phi(\boldsymbol{r}) \cdot d\boldsymbol{l} = 2\pi n \tag{6-106}$$

其中 n 为整数。用(6-105)代入上式得到：

$$\frac{e^*}{\hbar}\left\{\iint_S \boldsymbol{B} \cdot d\boldsymbol{s} + \oint_C \frac{1}{a}\boldsymbol{J}_s \cdot d\boldsymbol{l}\right\} = 2\pi n$$

用全磁通 Φ_C 的定义式(6-102)即得

$$\Phi_C = \frac{2\pi\hbar}{e^*} n = \frac{h}{e^*} n \tag{6-107}$$

取 n 为 1 时，得**磁通量子** ϕ_0 为

$$\phi_0 = \frac{h}{e^*} = \frac{h}{2e} = 2.07 \times 10^{-15} \text{ 韦伯} \tag{6-108}$$

纯锡管状样品的冻结磁通实验[14]，证实了**超导态的磁通量子化**现象，且得到磁通量子为 ϕ_0

参 考 文 献

[1] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. Statistical Physics, 1958, Chap XIV; L. D. Landau. Phys. Zeit, 35(1934), 954

[2] V. L. Ginzburg and L.D. Landau. ЖЭТФ, 20 (1950), 1064; V. L. Ginzburg. Nuovo Cimento, 2(1955), 1234

[3] A. A. Abrikosov. Zh. Ekep. Teor. Fiz, 32, 1442; A. A. Abrikosov. Sov. Phys. JETP, 5(1957), 1174

[4] L. P. Gor'kov. ЖЭТФ, 36(1959), 1918

[5] L. D. Landau. Phys. Z. Sowjetunion, 11(1937), 129

[6] De Gennes. Inter. Conf. on the Science of Superconductivity (1964); Hamilton, Rev. Mod. Phys., 36, 225

[7] D. Saint-James, E.J. Thomas and G. Sarma. Type II Superconductivity, §5.4

[8] L. P. Gor'kov. Sov. Phys. JETP, 10(1960), 593, 998
[9] N. R. Werthamer. Phys. Rev., 132A(1963), 663; Rev. Mod. Phys., 36(1964), 292; L. Tewordt. Phys. Rev., 132A(1963), 595; Phys. Rev., 137A(1965), 1745
[10] L. P. Gor'kov. ЖЭТФ, 37(1959), 1407
[11] B. B. Goodman. IBM J. Res. Develop, 6(1962), 63; Phys. Rev. Lett., 6(1961), 597
[12] W. F. Druyvesteyn, D. J. Van Ooijen, T. J. Berben. Rev. Mod. Phys., 36(1964), 58
[13] D. Douglass Jr. IBM. J. Res. Develop, 6(1962), 47; R. Meservy and D. Douglass Jr. Phys. Rev., 135A(1964) 24.
[14] B. Deaver and W. Fairbank. Phys. Rev. Lett., 7(1961), 43

第七章　高温超导体

第一节　引　　言

自从 1911 年卡末林・昂尼斯发现超导电性以来，超导研究发展的历史大体可以分为三个阶段，第一阶段从 1911 年到 1957 年 BCS 超导微观理论问世，这是人类对超导电性的基本探索和认识阶段；第二阶段大体从 1958 年到 1986 年高温氧化物超导体 La-Ba-Cu-O 被发现之前，这是人类对超导应用技术准备性的探索阶段，特别是本世纪 60 年代，于实验室规模上许多国家大力尝试了超导的应用[1]；第三阶段是从 1986 年以后人类开始步入了超导技术开发的阶段，当前刚刚拉开了序幕。1986 年以前无法实现超导技术的大规模应用的主要障碍是：以前超导材料的超导转变温度（T_C）都太低，从而当时应用超导技术都离不开液氦设备，这种设备花费大而且不方便。这些 T_c 低的超导材料常被称为低温超导体。在 1986 年以前人们已然认识到，如果能在液态氮、液态氧或液态氢以上的温度实现超导电性，那所发生的技术革新也是影响很大的。因此自 60 年代以来，提高超导体的超导转变温度已成为当代科技领域中非常活跃的问题，人们对提高 T_C 乃至获得高温超导电性曾提出过一些设想，也摸索到一些规律。其中有些设想至今仍有现实意义。此中最著名的是 Little 设想以及金属氢问题，下面分别作一简单介绍。

大家知道，电子之间以库仑排斥力相互作用。BCS 超导理论中提出了超导电性的电声机制：超导体内两电子之间借助于交换声子(中间媒介物)产生了彼此吸引的相互作用，而当这种吸引作用超过了两电子之间的库仑排斥作用时就形成了库珀电子对，这导致超导电性。声子是晶体格波的量子。自然想到是否还有其它形式的元激发可作为中间媒介物从而引起电子之间的吸引呢？Little 于 1964 年提出了交换激子产生高温超导的一种可能的机制[2]。所谓激子是指由于一种电子系统的极化所导致的能量激发。为具体起见，Little 设想了一种特殊结构的有机分子，它由两部分组成，如图 7-1。图中 A 表示长链部分，形象地称为脊椎骨(Spine)，另一部分是与“脊椎骨”相连的一系列旁链 B，常形象地称为臂（arms)。假设在旁链

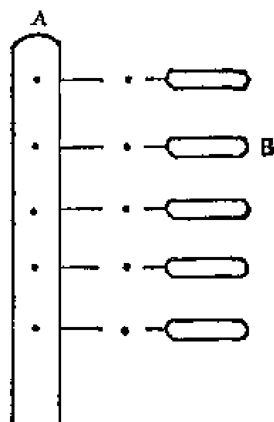


图 7-1　Little 设想的有机分子示意图

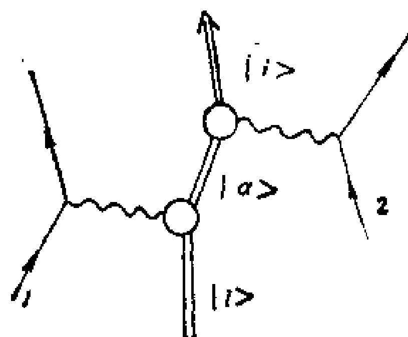


图 7-2　电子 1,2 通过激子而相互作用

分子中有正电荷振荡发生(电荷极化)，按照量子力学,这种电荷振荡系统的能量是量子化的。设其基态与第一激发态之间的能量间隔为 $\hbar\omega_e$ (能量子)，称 $\hbar\omega_e$ 为激子。在长链A中的电子与产生电荷极化的旁链分子发生相互作用，这是电子-激子相互作用。通过激子作为中间媒介物，有可能在两电子之间产生一种净吸引作用。图 7-2 表示 1,2 两个电子通过激子而耦合，图中以双线代表激子系统，$|i\rangle$ 表示其基态，$|\alpha\rangle$ 表示其激发态；长链中电子 1 与激子系统相互作用，电子 1 放出一个激子使激子系统从基态 $|i\rangle$ 激发到 $|\alpha\rangle$ 态，而激子系统与电子 2 相互作用后从激发态 $|\alpha\rangle$ 回到基态 $|i\rangle$，这时激子被电子 2 所吸收。这样，电子 1 和电子 2 由于交换激子产生一种间接相互作用，类似于两电子通过交换声子而产生间接相互作用。如果这种激子机制能产生在两个电子之间的净吸引作用，那么可以预期将出现超导态，通称激子超导电性。仿照电声子机制的 BCS 理论推导方法，对于激子机制，超导转变温度的公式为

$$k_B T_C = 1.14\,\hbar\omega_e \exp\left[-\frac{1}{N(0)V}\right] \qquad (7\text{-}1)$$

其中 $\hbar\omega_e$ 是激子能量的某种平均值，而 V 表示在扣除库仑排斥作用后，两电子由于交换激子所引起的净吸引作用。仿照电声机制中德拜温度，在激子机制中常由 $\hbar\omega_e = k_B\Theta_e$ 定义 Θ_e 这个温度参量。Little 曾对其所设想的长链和旁链分子系统作了初步的理论估计，所得 Θ_e 的数量级为 10^4K，估算 T_C 可达 2200K。

京茨堡建议了另外形式的实现激子机制的设想，主要是夹心层、层状化合物以及颗粒结构[3-5]。所谓夹心层是由介质-金属-介质组成。图 7-3 是夹层结构示意图。在介质层区域传播激子，金属内的两电子借交换这些激子而彼此吸引。按照京茨堡的估计，金属层要很薄，约 10Å 左右，这金属层的两表面可用半导体介质覆盖。至于京茨堡所建议的颗粒结构，它是在一介质体内弥散地分布着许多金属小颗粒或小薄片，每一颗粒或薄片被介质所包围，这时也有可能实现类似于夹层结构中的激子机制超导电性。另外，还有人认为就脱氧核糖核酸的分子结构而言，有可能实现 Little 的设想[6]。然而，迄今为止，尚无肯定的实验证据实现了上述各设想。

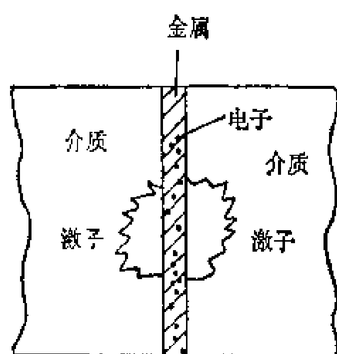


图 7-3 介质-金属-介质夹心层

金属氢可能是高温超导体，长期以来这个问题一直受到注意。早在 1925 年英国物理学家贝尔纳就曾预言：只要加上足够大的压力，任何物质都能变成导电的金属。1935 年魏格纳等人着手从理论上研究了金属氢[7]。他们用 Wigner-Seitz 原胞法对其电子能带结构作了近似计算。在通常压力下，氢的固态是分子晶体，固态氢的密度是 0.076g/cm^3，是一种电介质，不导电，凝固点为 14K；魏格纳从理论估计，氢在高压下确实可以形成金属氢。其后 Schneider 估计，所需要的高压在 70 万大气*压到 240 万大气压之间[8]。其它各家所估计的此高压值常不相同，但都认为高压下可以形成金属氢[9]，即：在适当高压下，氢原子中的电子将公有化。这高压值之范围接近于地球中心处的压强，那里大约为 300 万大气压左右。

金属氢是否是超导体？如果是超导体，其超导转变温度如何？理论工作者对这个问题曾作过初步的定量估计[10]。表 7-1 列出了 Schneider 的估计。

* 1 标准大气压＝101.325kpa

表 7-1

压强 (Mbar)*	~117	~2.6	~0
原子与原子间的平均距离 r_s(Å)	0.4	0.683	0.856
晶体结构	hcp	hcp	hcp
超导转变温度(K)	67	200	167

* 1bar = 0.1MPa

天体物理学工作者对金属氢问题也很感兴趣。在一些含有大量氢的行星中具备上述高压条件，木星就是一例。有人估计，在木星上可能有相当大的一部分氢处于超导金属氢状态[11]。

在生物体内存在着超导体吗？这是下一步值得探索的方向[12]。

第二节　高温氧化物超导体的发现

直到 1985 年，超导转变温度的最高纪录仍是化合物 Nb_3Ge，转变温度为 23.2 K，这是 1973 年创立的纪录，十二年来毫无进展，这曾令不少人悲观失望。然而，仍有不少人在尝试各种可能的提高超导转变温度的途径，许多努力方向之一就是研究氧化物超导体。氧化物超导体本是早先开辟的一个方向。1973 年 Johnston 等人[13]发现 $Li_{1-x}Ti_{2-x}O_4$ 的超导转变温度约 13.7K；1975 年 Sleight 等人[14]发现氧化物超导体 $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ 的超导转变温度约为 13K。虽然这些化合物的超导转变温度不如 Nb_3Ge 的高，但依 1985 年以前的尺度看来也不算低，而且是在氧化物中有这样较高的超导转变温度，这些情况一直受到有关专家的关注。

IBM 的苏黎世实验室研究人员 Müller 和 Bednorz 是在其取得发现高温超导的突破性进展之三年前开始从事氧化物超导体研究的，其目的是从实验上寻求提高超导转变温度的可能性。在初期的不成功之后，他们转向研究了钡镧铜氧化物。1986 年 4 月他们投稿宣布[15]



$$Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_{5(3-y)}$$

($x = 1$ 或 0.75，$y > 0$) 的超导转变温度可能大于 30K。当时尚未证实是否在这化合物中存在迈斯纳效应，只肯定了零电阻效应。同年十月他们在另一篇论文中肯定在其样品中存在迈斯纳效应[16]。1986 年 11 月日本东京大学 Uchida 等人也肯定了在这材料中有迈斯纳效应[17]，后来他们又指出：高 T_c 超导体 $(La,Ba)_2CuO_{4-y}$ 是 K_2NiF_4 型结构。有关 K_2NiF_4 型结构以及具有这种结构或相关结构的金属氧化物之晶体化学等问题，读者可以参考文献[18～20]。

1986 年底 Müller 和 Bednorz 的发现得到公认，1987 年获诺贝尔物理奖。

1987 年初中国科学院物理所宣布获得了 La-Sr-Cu-O 超导材料，其起始超导转变温度 ($T_{C(onset)}$) 最高达 48.6K[21]。

图 7-4 表示 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 的晶体结构。晶格常数 $a = b = 3.791$ Å，$c = 11.279$ Å[22]。值得注意，母体材料 La_2CuO_4 为反铁磁绝缘体。以二价元素 (Ba,Sr,Ca 等) 掺杂去取代一部分三价的 La 因而产生空穴。图 7-5 表示在 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 系统中，超导转变温度随这系统中空穴浓度 P 的变化[23]，表 7-2 列出了 $La_{2-x}M_xCuO_4$ (M = Ba,Sr,Ca) 的超导转变温度。从图 7-5 看来，对母体化合物掺杂后，在一定的空穴浓度下才开始有超导电性出现，继而超导转变

表 7-2

化合物	超导转变温度(K)
$La_{1.85}Ba_{0.15}CuO_4$	31
$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$	38
$La_{1.85}Ca_{0.15}CuO_4$	24

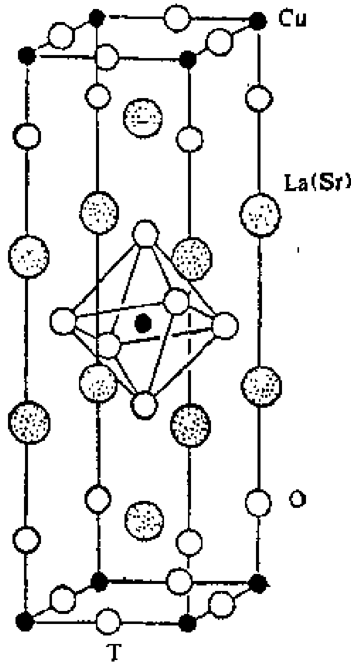


图 7-4 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 的晶体结构

温度随着空穴浓度的增加而上升，但在超导转变温度达于极大值后，它就随空穴浓度的增加而下降了。对于目前发现的高温氧化物超导材料讲，这种行为具有普遍性，对此尚无令人满意的解释。图 7-6 表示在 La-Sr-Cu-O 系统中以不同的镧族元素少量取代镧时超导转变温度的变化。

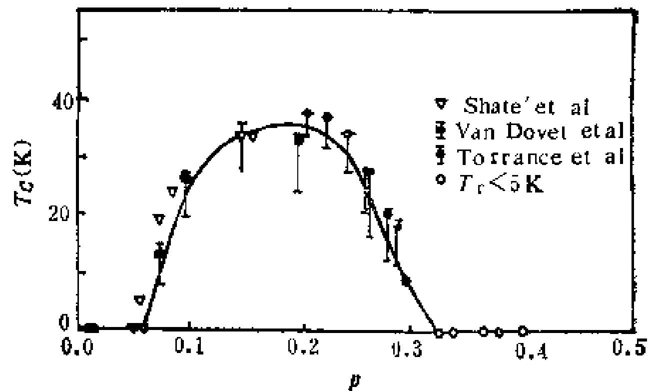


图 7-5 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 系统的超导转变温度随空穴浓度的变化，取自文献[23]

1987 年 2 月 6 日美国朱经武小组投稿宣布制成了转变温度在液氮沸点以上的超导材料[25]，在 80K 到 93K 温区内获得了稳定的超导转变。随后，1987 年 2 月 24 日中国科学院物理所宣布制成钇、钡、铜氧化物超导体，其超导转变中点温度为 92.8K[26]。3 月 4 日北京大学制成零电阻转变温度为 91K 的 Y-Ba-Cu-O 体系超导材料[27]。图 7-7 表示 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 的晶体结构。文献［28］给出的晶格常数为 $a = 3.856$Å，$b = 3.870$Å，$c = 11.666$Å。可把图 7-7 的晶体结构看作是三个钙钛矿层的堆垛，每三层被一钇平面层隔开；三层中的两层为有些皱的铜氧面层，这两者中间夹一铜氧链层。人们还制成了 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$（RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th），发现它们的超导转变温度都是 90K 左右，与 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 相

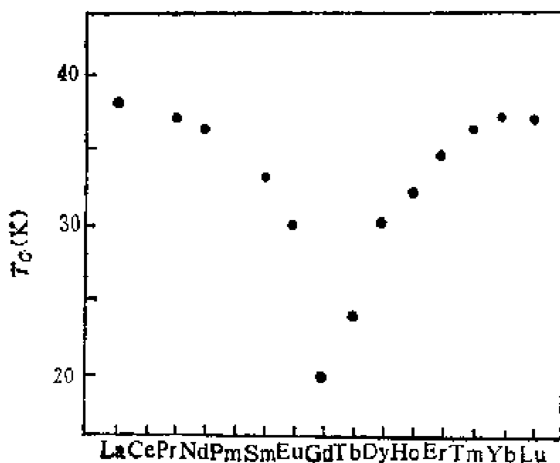


图 7-6 在 $(La_{0.9}Sr_{0.1}Ln_{0.05})_2CuO_4$ 系统中超导转变温度随不同的镧族元素（Ln）的变化[24]

近。具有磁矩的三价稀土元素取代Y后却对超导转变温度影响不大，这与图 7-6 所示的行为不同。

1988 年初又制成了铋锶钙铜氧化物高温超导材料，这问题还要追溯到 1987 年。1987 年 6 月法国 Caen 大学的一个研究小组宣布制成了 Bi-Sr-Cu-O 新超导材料，它不含稀土元素，超导转变温度在 7～22K 之间。尽管从当时已获得液氮温区超导电性来看，此超导转变温度值还较低，但是由于这种超导材料不含稀土元素且性能比较稳定，所以受到广泛注意[29]。1988 年初日本 Maeda 等制成 Bi-Sr-Ca-Cu-O 超导体，其超导转变温度比 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 可高出 10 K 以上[30]。几乎同时发现的另一高温氧化物超导新材料是 Tl-Ba-Ca-Cu-O 系统，当时确定其起始超导转变温度约 123K，这是美国 Arkansas 大学宣布的[31a]。后经多家确定。这些超导材料的化学式写为



$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$， $n=1,2,3$。



$Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$， $n=1,2,3,4$。



$TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$； $n=1,2,3,4,5$。

在这些化学式中，n 表示其铜氧层数。例如：$Bi_2Sr_2CuO_6$（称 Bi 2201 相），$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$（称 Bi 2212 相，$T_C\sim 84K$），$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$（称 Bi 2223 相，$T_C\sim 105K$），$Tl_2Ba_2CuO_6$（称 Tl 2201 相，$T_C\sim 85K$），$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$（称 Tl 2212 相，$T_C\sim 95-108K$）及 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$（称 Tl 2223 相，$T_C\sim 125K$）。上面最后一个化合物（Tl2223）的超导转变温度 125 K。1993 年发现 $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+\delta}$ ($m=1,2,3$) 系统，其中 Hg-1223 在约 31GPa，T_C 达 164K。从上面列举的例可见，对每一系列，超导转变温度随铜氧层数（n）的增加而上升[31b]。图 7-8 显示了几种高温氧化物超导体的层结构。从图 7-8 可以看出，Tl 2201 相有一层铜氧层，Tl 2212 相有两层铜氧层（中间夹有 Ca 层），Tl 2223 相则有三层铜氧层，这些铜氧层重复出现，中隔 TlO 层（两层）及 BaO 层等。对于 $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ 系统则中隔的 TlO 层为一层。图 7-8 中还画出了 $(LaSr)_2CuO_4$ 及 $YBa_2Cu_3O_7$ 以资比较。由此可见，在这些高温氧化物超导材料中都有类似的铜氧层与其它原子层相间排列，这是它们的共性。据信，铜氧层是导致高超导转变温度的关键因素，而目前多数人认为：BiO 层，TlO 层（还有 $YBa_2Cu_3O_7$ 中的铜氧链层）则行如电荷库（Charge reservoirs）。对于钇系除 $YBa_2Cu_3O_7$ 超导体（简写 Y-123）外，还有 $YBa_2Cu_4O_8$（Y-124）以及 $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$（Y-247）。开始时是在高氧压下获得 Y-124 和 Y-247 的，其后在常压下也制出[33]。Y-124 的晶体结构与 Y-123 相似，只是 Y-123 的铜氧链单层被双层的链层 Cu_2O_2 所替代。Y-124 的超导转变温度约为 80K，晶格常数为：$a=3.8413$ Å，$b=3.8713$ Å，$c=27.240$ Å[34]；Y-124 的优点在于它的氧成分配比稳定。Y-247 超导体的晶格结构则是 Y-123 和 Y-124 相间的有序排列；$Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ 的超导转变温度

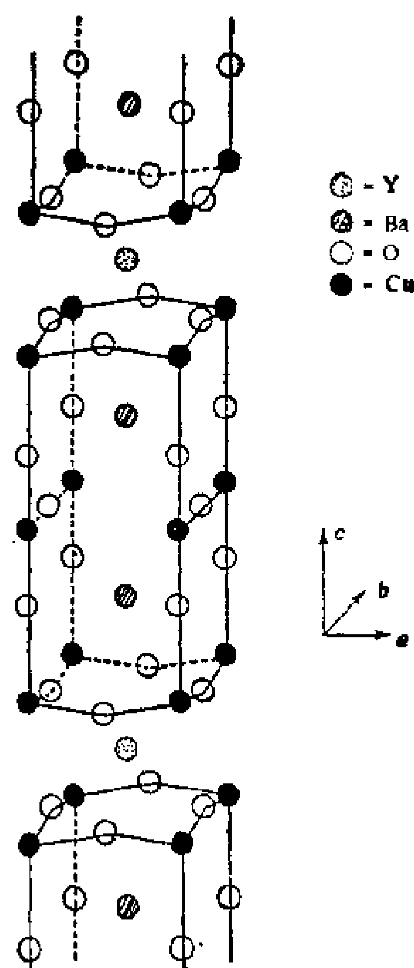


图 7-7　$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 的晶体结构

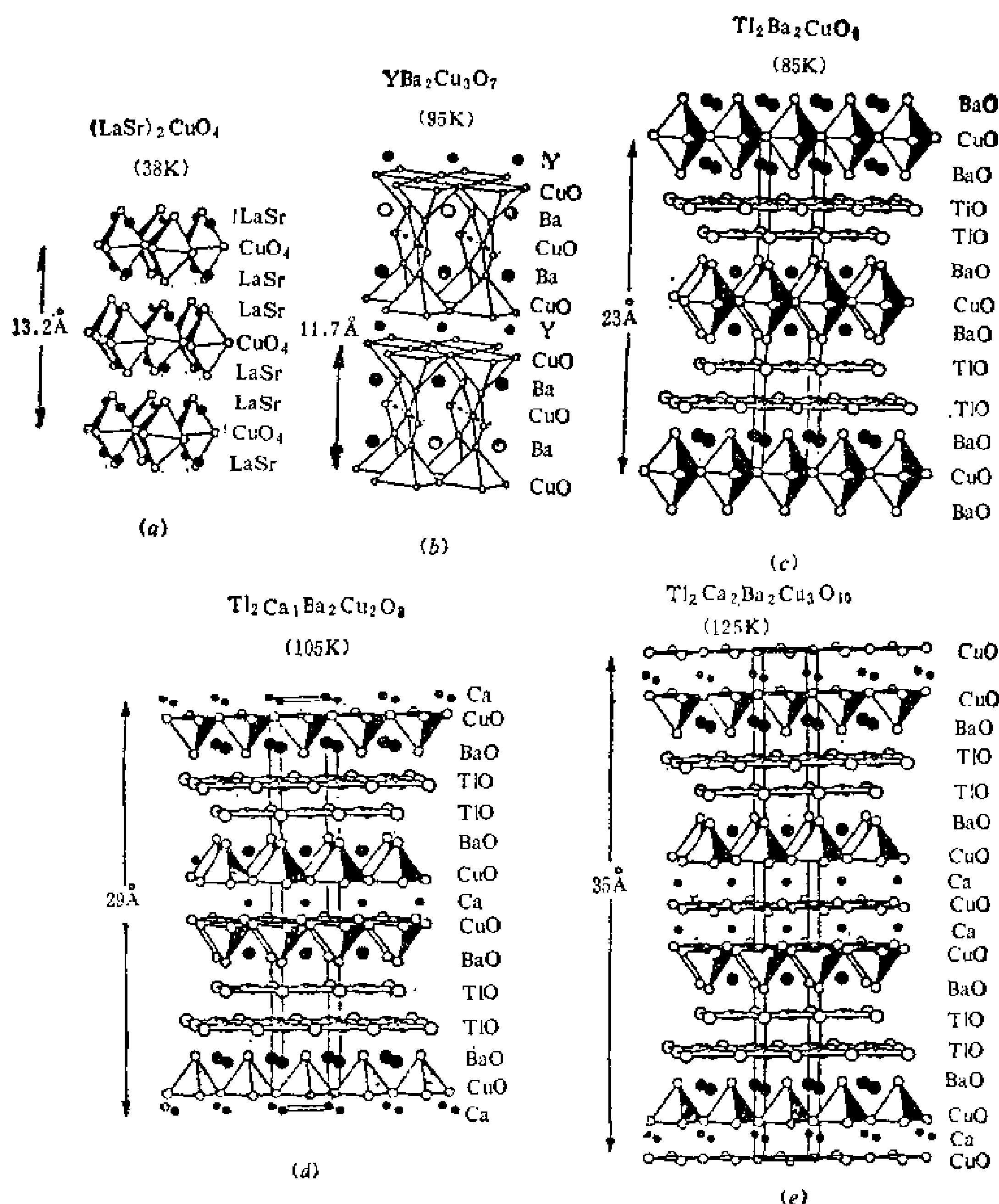


图 7-8 显示高温氧化物超导体的层结构[12]

随 δ 而均匀变化，当 $\delta = 0$ 时，超导转变温度值最大，约为 92K，$\delta = 1.0$ 时则为 30K。另据报导，对 Y-124 加钙，超导转变温度可增到约 90K[35]。

在上述各高温铜氧化物超导材料中，载流子均为空穴型（p 型）。1989 年发现了电子型（n 型）高温铜氧化物超导体。1989 年 1 月日本 Tokura 等人宣布[36]：对具有准二维反铁磁性的 Nd_2CuO_4 以 Ce 掺杂制成 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$，当 $0.14 < x < 0.18$ 时有超导电性，在 $x = 0.15$ 时，超导转变温度为 24K，此后随 x 增加超导转变温度下降，当 $x \sim 0.18$ 时超导电性消失。霍尔系数和塞贝克效应的测量表明，它是 n 型超导体，即其中占多数的载流子是电子，这是由于以 Ce^{4+} 离子取代一部分 Nd^{3+} 离子所致。图 7-9(a) 表示这 n 型超导材料的晶体结构。

与图 7-4 (T 结构)不同，T' 结构中的铜离子是被平面内四个氧离子所环绕。另外，在 $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ (Ln = Pr, Nd, Sm) 中都发现了超导电性，当 $x = 0.15$ 时它们的超导转变温度分别为 18K，24K 及 15K 左右。在上述发现后不久，在 $Nd_{2-x}Th_xCuO_{4-y}$，$Pr_{2-x}Th_xCuO_{4-y}$ 和 $Eu_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ 各系统中也观察到这种超导电性[37]。

值得注意的是，曾发现 $Nd_{2-x-z}Ce_xSr_zCuO_4$ 系统具有空穴型超导电性[38]。这类材料的晶体结构为 T* 结构，见图 7-9(b)。

现在介绍一下铋氧化物高温超导体。在本节开始时曾提及于 70 年代发现的 $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ 超导体，超导转变温度约 13K(简称BPBO)。1988 年发现 $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ (BKBO) 为高温超导体，超导转变温度约为 30K[39]。BKBO 的晶体结构是简单立方钙钛矿结构 (Simple Cubic Perovskite)[39][40]。BPBO 是在半导体 $BaBiO_3$ 中以 Pb 替代部分的 Bi 而转变成金属，而在 BKBO 中是以 K 代替部分 Ba 而变为金属的。BKBO 在 $0.35 < x < 0.5$ 区间内显示出超导电性。BKBO 是三维结构各向同性，不含铜且无磁性，但其超导转变温度可以和铜氧化物相比拟，这是令人寻味的。

图 7-9 T' 与 T^* 结构[36]

Dabrowski 等曾报导[41]铜氧化物 $GaSr_2Y_{1-x}Ca_xCu_2O_7$ 的超导转变温度在 30—70K，其母化合物($x = 0$) 在 4K 之上没有三维磁有序。用 SQUID 测量表明，在 4～300K 的广泛温度范围内，$GaSr_2YCu_2O_7$ 在 4K 以上为弱顺磁性。

另外，中国科学技术大学曾报导"…在 BiSrCaCuO 中同时掺 Sb 和 Pb，摸索最佳掺杂比例和最佳制样条件，最早研制出零电阻温度为 132K 和 164K 的超导体，其中 132K 的结果被西德科学家重复"(转引自1988年 7 月至1989年 7 月《国家超导研究开发攻关项目年报》 p. 1)

作为本节最后，我们附上表 7-3，其中列出了一些高温氧化物超导体的化学式、空间群及缩写符号，供读者参考[42]。

表 7-3

化学式	空间群	缩写符号
La_2CuO_4	I4/mmm	214-T
	$P4_2$/ncm	
	Bmab	214-O
	Fmmm	
Nd_2CuO_4	I4/mmm	214-T′
$(Nd,Ce,Sr)_2CuO_4$	P4/mmm	214-T*
$YBa_2Cu_3O_6$	P4/mmm	123-T

表 7-3 续

化　学　式	空　间　群	缩写符号
$YBa_2Cu_3O_7$	Pmmm	123-O
$YBa_2Cu_4O_8$	Ammm	124
$Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$	Ammm	247
$(Ba,Nd)_2(Nd,Ce)_2Cu_3O_8$	I4/mmm	223
$Pb_2YSr_2Cu_3O_8$	P4/mmm	2123
	Cmmm	
$Bi_2Sr_2CuO_6$	Amaa	Bi-2201
	A2/a	
	C2	
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	Fmmm	Bi-2212
	Amaa	
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	I4/mmm	Bi-2223
$Tl_2Ba_2CuO_6$	I4/mmm	Tl-2201
	Fmmm	
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$	I4/mmm	Tl-2212
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	I4/mmm	Tl-2223
$Tl_2Ba_2Ca_3Cu_4O_{12}$	I4/mmm	Tl-2234
$TlBa_2CuO_5$	P4/mmm	Tl-1201
$TlBa_2CaCu_2O_7$	P4/mmm	Tl-1212
$TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$	P4/mmm	Tl-1223
$TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11}$	P4/mmm	Tl-1234

第三节　高温铜氧化物超导体超导态的特性

与传统的 BCS 超导体相比，高温铜氧化物超导体的性质有共性与特殊性两面，其中有些特殊性比较显著，常称为“反常”。就高温氧化物超导体的正常态性质而言，其“反常”更为显著。本节先讲高温氧化物超导体处于超导态下的特征。

大家知道，BCS 超导微观机制中的基本因素是库珀对。历史上证实库珀电子对存在的著名实验是磁通量子化实验(参见第六章第六节)。在这实验中证明，于超导态下陷于中空超导圆柱内的磁通量为一基本单位的整数倍，这个基本单位是 $h/2e$。$2e$ 这个量的出现就是表示：在超导态下载流子是成对的。那么，在高温超导体的超导态下是否也存在载流子对呢？Gough 等人以实验直接回答了这个问题[43]。他们用钇钡铜氧化物作成超导环(外直径 10.0mm，内直径 4.5mm)，用射频超导量子干涉仪监测，观察到磁通量子化现象。磁通量子的测量值是 $(0.97\pm0.04)h/2e$。目前认为，在超导转变温度以下，高温氧化物超导体中的载流子也是结合成对而形成相干超导态。

载流子配对有单一态自旋配对与三重态自旋配对两种可能。对于单一态自旋配对情况，其轨道部分的波函数是对称的(如 s 波，d 波…)，而对于三重态自旋配对情况，其轨道部分的波函数是反对称的(如 P 波…)。高温氧化物超导体中的载流子配对属于哪种情况，目前尚无完全一致的意见，但是许多实验表明，它仍和传统的 BCS 超导体一样是 s 波配对[注]。例如，

[注]　究竟是 s 波还是 d 波配对，新近仍在争论。

对 Y-123 奈特移动的测量表明与强耦合 BCS s 波配对行为一致[44],还有来自约瑟夫森隧穿效应方面的证据[45]。

如上所述,在高温氧化物超导体中存在载流子配对,这一基本点与传统 BCS 超导体一致;但是,前者在超导态下的性质仍有其相当的特殊性,下面略作介绍。

高温铜氧化物超导电性的一个重要的基本特征是超导相干长程小,并有明显的各向异性特点。表 7-4 列出了 $YBa_2Cu_3O_7$ 的超导相干长度 ξ[46] 及磁穿透深度 λ[46]。其它高温铜氧化物超导体的 ξ 和 λ 具有相同的数量级。

表 7-4 $YBa_2Cu_3O_7$ 的 ξ 和 λ

物理量	数值(Å)
ξ_{ab}	14±2
ξ_c	1.5~3
λ_{ab}	1415
λ_c	≳7000

在本书第五章曾经指出,传统上 BCS 超导体的相干长度的数量级是 10^{-4}cm,而在传统的正常金属中,每个电子平均所占据的球的半径处于玻尔半径的 2~5.5 倍范围;因此,对于通常的 BCS 超导体,在其超导相干体积范围内有大量的相互重迭的超导电子对,而对于相干长度为 10 Å 数量级的高温铜氧化物超导体而言,在其超导相干体积内,超导载流子对的数目则很少,两者情况有明显差异。这将导致在高温铜氧化物超导体内有显著的涨落效应。例如电导涨落[47]、比热涨落效应[48]等。

从表 7-4 可以看到,在铜氧面内的超导相干长度(ξ_{ab})与沿 c 轴方向的 ξ_c 值有较大差异。超导穿透深度也是如此。这表示:高温铜氧化物超导体的层结构导致电磁性质的显著各向异性。图 7-10 表示 YBCO 单晶样品的电阻率(ρ)随温度变化行为的各向异性。表 7-5 给出若干高温铜氧化物超导体的 $\lambda_{ab}(T=0K)$[50]。

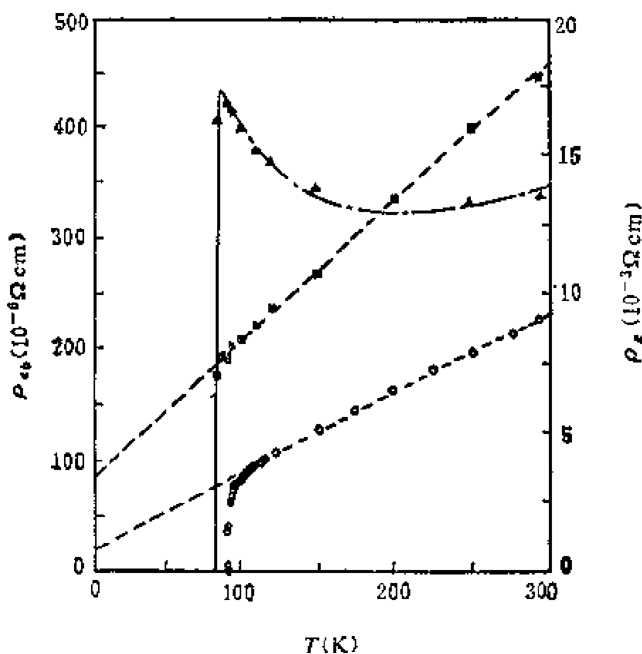


图 7-10 YBCO 单晶样品电阻率的各向异性温度行为。其中圆点和方块分别表示两个样品的 ρ_{ab} 数据,三角表示 ρ_c

同位素效应是有助于探索超导机制的重要性质。高温铜氧化物超导体的同位素效应指数(β,参见第五章第一节)远小于 0.5,这使许多人提出了非电声超导机制或混合机制(即仍存在一部分电声超导机制)去解释高温铜氧化物的超导电性。表 7-6 列出了几种高温氧化物超导体的同位素效应指数。值得注意的是铋氧化物的同位素效应指数比其它铜氧化物的 β 大得多,这可能表示在 $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ 中,电声作用超导机制占有较为重要的份量。

文献[59]研究了 $(Y_{1-x}Pr_x)Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 系统的氧同位素效应。实现发现:随着 x 的增加($x=0.2,0.3,0.4,0.5$),超导转变温度下降而同时同位素效应指数增加。从文献[60]发现:在 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 系统中,同位素效应指数与掺 Sr 量(x)强烈相关。在 $x\lesssim0.12$ 范围,同位素效应指数增加得很快,其后当 x 继续增加时,同位素效应指数陡然减小,而同时超导转变温

表 7-5

化合物	λ_{ab}(Å)
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	~3000
$(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	2320
$Tl_2Ba_2CuO_6$	1700
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$	2210
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	1960
$YBa_2Cu_4O_8$	1980
$HoBa_2Cu_4O_8$	1610

表 7-6

系统	T_C(K)	β	文献
LaSrCuO	~36	0.16	[51]
YBaCuO	~92	0.043	[51—55]
BiSrCaCuO	110	0.026	[56]
$Ba_{1-x}K_xBiO_3$	~30	0.41	[57]
		0.35±0.05	[58]

度仍在上升：这是耐人寻味的。

迄今对高温氧化物超导体的超导机制仍无共识，从而对其同位素效应的理论解释也是多样的。这里只引一些文献供读者参考[61—64]。一般认为同位素效应指数小这一事实表明，高温氧化物超导体的超导机制是电声作用超导机制与非电声机制的混合；随着超导转变温度的减小而同位素效应指数增加，这可能表示，这时 BCS 电声超导机制逐渐增加了它对超导电性的作用份量。

在发现高温氧化物超导体后，曾用多种实验技术方法(参见下面小字)测量 $\Delta(0)$ 的大小以及超导能隙随温度T的变化关系。在第五章 7—9 节讲过，BCS 超导理论证明：超导态的电子能谱中存在超导能隙，且 $2\Delta(0)/kT_C = 3.52$；准粒子能量 E_k 满足

$$E_k^2 = \varepsilon_k^2 + \Delta_k^2$$

其中 Δ_k (或写为 $\Delta(\boldsymbol{k})$) 是能隙函数。在 BCS 理论中只处理各向同性系统，则设 $\Delta_k = \Delta$，Δ 与温度有关。对于各向异性系统应考虑 Δ_k (即 $\Delta(\boldsymbol{k})$)。Markowitz 曾定义一各向异性参量如下[65]

$$\langle a^2 \rangle = \left\langle \frac{(\Delta_k - \langle \Delta_k \rangle)^2}{\langle \Delta_k \rangle^2} \right\rangle \tag{7-2}$$

这时，破坏一库珀对所需要的能量阈值应是在费米面上 $2|\Delta_k|$ 的最小值，即能隙。

迄今(1992 年)为止，对高温氧化物超导体能隙测量作了大量工作，但尚未有明确定论。不过，多数人认为，高温氧化物超导体有能隙存在，且 $2\Delta(0)/kT_C$ 的比值比 BCS 理论值有所不同。早期测量结果给出此比值约在 2～9 的范围[66]，稍后的估计约为 4～8 (参考文献[44b])。是否此比值本应如此分散，还是有实验技术上的原因或其它原因(例如多能隙结构)，还尚有待深入研究。

图 7-11 是实验测得的 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 的超导能隙[67]。实心圆点和实心方块对应于样品 A 和 B，无磁场；空心圆点是加上不同磁场的。图中的点线表示 $T_C = 87K$ 下 BCS 弱耦合理论

的能隙随温度变化曲线。可以看出实验结果与弱耦合 BCS 模型有相当的出人。

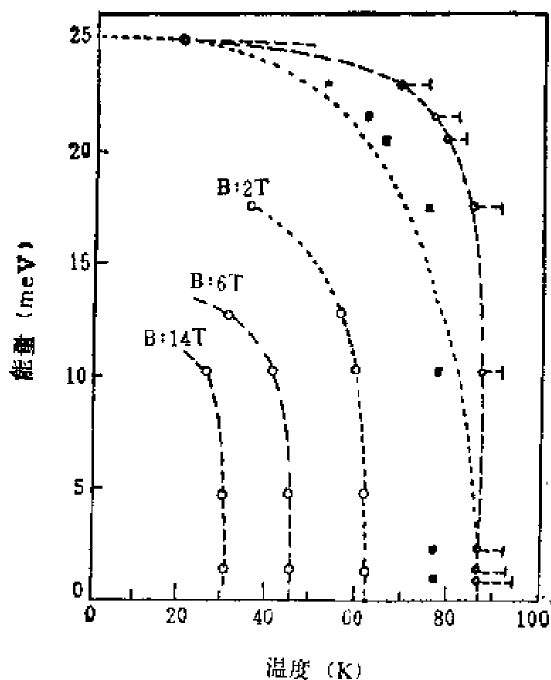


图 7-11 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 的超导能隙随温度变化[67]

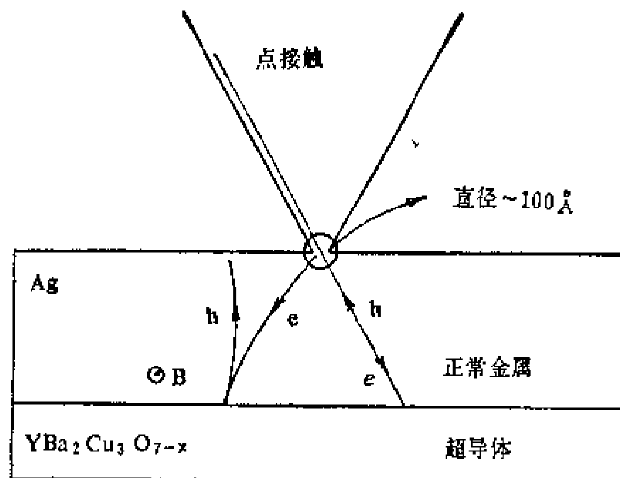


图 7-12 Andreev 反射实验示意[67]

历史上对低温超导体测其超导能隙的有效方法之一是隧穿电导法(详见本书第十一章)。高温铜氧化物超导体的超导相干长度短,这使得对实验样品的表面条件要求苛刻,读者可以参考文献[68]。文献[69]用此法对 Bi-2212, Bi-2223 进行测量,结果分别为 $2\Delta = 45\pm5$meV 和 65 ± 4meV, 相应的 $2\Delta(0)/kT_c$ 比值为 6.8 和 7.3;而文献[67]用红外反射率技术测量 Bi-2212 的超导能隙(参见第五章第二节),结果为 $2\Delta(0)\simeq 3.3kT_c$。

用 Andreev 反射方法可以测量超导能隙[70]。如图 7-12 所示。把一层非超导正常金属薄膜覆于待研究的超导体上,并利用一点接触将电子注入正常金属。当一电子入射到金属-超导界面时,若其能量小于超导能隙,则电子将不能以准粒子进入超导体内,因为超导体在能隙内不存在准粒子态。然而,这电子可以与正常金属内的另一个自旋相反动量相反的电子相结合而形成库珀对进入超导体;这将在正常金属内留下一空穴,这空穴将以和第一个电子恰恰相同的方向返回(Andreev 反射)从而在结处产生额外电流。这样,实验上将观察到触电阻之减小(相对于正常态)。改变入射电子的能量,人们可以测量到 Andreev 反射终止时的电压,因为,当入射电子能量大于超导能隙时,入射电子将转化为超导体中的准粒子而不再产生空穴。Hoevers 等人首先用此法测量了 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 的超导能隙[71],测得 $\Delta(0) = 12.5\pm2$meV, $2\Delta(0)/kT_c = 3.22$。在高温铜氧化物中观察到 Andreev 散射,这是在其超导态中存在总动量为零的载流子配对之又一证据。

早在 1983 年,Dierker、Hackl 等就曾用电子喇曼散射实验探测 A-15 超导体的能隙[72]。本书在第五章第八节已经指出,当 BCS 超导体进入超导态时,在其电子谱中出现能隙,从而排除了能量小于 2Δ 的元激发;这就使能量转移小于 2Δ 的电子喇曼散射受到完全抑制。对用此法测超导能隙的细节感兴趣的读者可以参考文献[73]。对于高温氧化物超导体有许多工作观察了 T_c 上下的喇曼散射[74]。这些实验结果基本上与以 BCS 理论为基础的情况相符,但有新特点。主要是:对于高温铜氧化物超导体,人们观察不到超导能隙的陡然出现 (abrupt onset),在 2Δ 之下仍有"剩余"电子散射[75]。此中原因没有定论,读者可参考文献[76]。用这技术所测得的高温铜氧化物的 $2\Delta(0)/kT_c$ 比值在 5~8 的范围内。

1989 年以来用高分辨-角分辨的光电发射 (High Resolution-Angle Resolved Photoemission) 对高温铜氧化物超导体进行的研究取得了突破性进展,其灵敏度已足以提供近费米能处态性质的详细信息并测出超导

能隙，读者可以参考文献[77]。对 Bi-2212 这种测量结果是 $\Delta=(30\pm4)$meV；$2\Delta(0)/kT_C\sim7—8$。Demuth 等人[78]用高分辨率的电子能损失谱(HREELS)测量 $YBa_2Cu_3O_7$ 的超导能隙，他们发现能隙随温度变化的非 BCS 行为，他们认为：这可能与直到 T_C 之上仍存在的一种退局域化元激发有关。自 1989 开始的另一项实验进展是对层结构铜氧化物 Bi-2212 进行 STM/STS 观察。STM (Scanning tunneling microscopy)和 STS (Scanning tunneling Spectroscopy)是对特定的原子层或原子位进行直接研究的有力工具。Hasegawa 等人[80]把 STM/STS 研究扩展到超导转变温度以下对 Bi-2212 进行研究，结果得 $2\Delta(0)/kT_C=3.6$；文献[80]认为：甚至在超导转变温度以下，Bi-O 层仍属半导体性质，据此他们指出，用其它测能隙方法尚得到 $2\Delta(0)/kT_C$ 比值较大这一点可能是 Bi-O 层半导体能隙值的反映。

若按 BCS 理论，则超导体于超导转变温度处电子比热有跃变 $\Delta c(T_C)$，且有

$$\frac{\Delta c(T_C)}{\gamma T_C}=1.43 \tag{5-85}$$

对高温氧化物超导体电子比热跃变问题已进行了大量研究[81-84]，实验发现在超导转变温度处肯定有比热反常，见图 7-13、7-14、7-15。Junod 指出[84]：于超导转变温度处的电子比热反常与平均场模型所预言的有差异，它来自涨落的影响。文献[85]观察到 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 系统于超

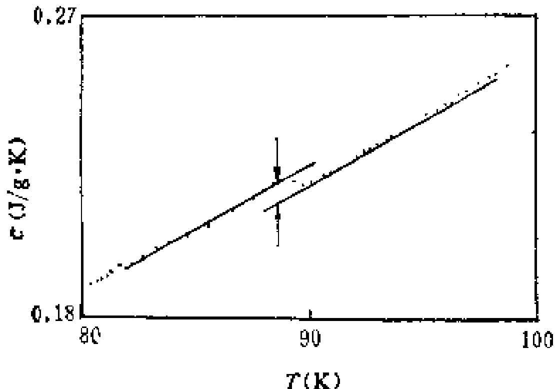


图 7-13 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 在 90K 附近的比热反常[81]

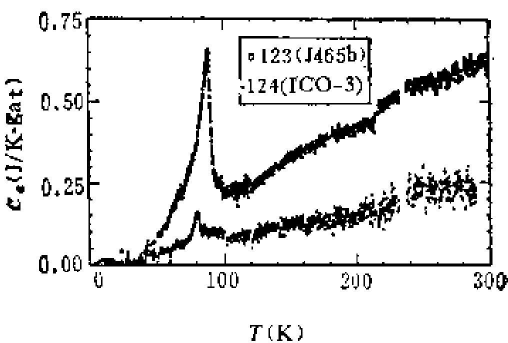


图 7-14 Y-123 及 Y-124 的电子比热[84]

导转变处的比热跃变值随 Sr 含量而系统地变化。此外，不同集团给出的 $\Delta c(T_C)/\gamma T_C$ 的比值不一致；Junod 估计对 Y-123 而言，此比值在 2 到 3.5 之间；对各高温铜氧化物总的讲，此比值分散在 1.4～4 之间。显然需要对此作进一步的实验及理论研究。

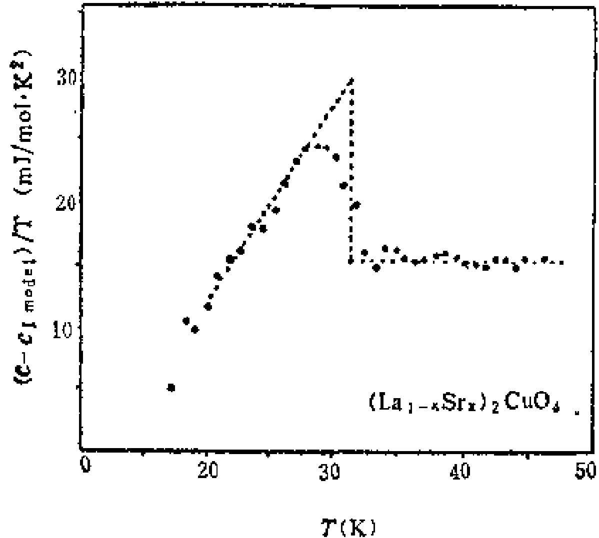


图 7-15 $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ 的电子比热[24]

在比热上还有另一个引起注意的问题，大家知道，对于正常金属(非超导体)在低温下电子比热有一线性项 γT。对于超导体，在低温下一般处于超导态，这线性项消失。然而，对于 La 系铜氧化物超导体、钇系和铊系，于其超导态当 $T\to0$ 时却观察到有另一随温度线性变化的项 γ^*T，而对 Bi 系铜氧化物超导体则未观察到有这一线性项[86]。这一问题引起很多争论，它是否是高温铜氧化物超

导体的本征性质还是由于材料不纯所引起的非本质外在问题？这问题尚未最终解决[87]。

最后讲一下超导转变温度本身的行为，对于高温铜氧化物，这行为也表现出一些非 BCS 性。前面已然讲过，图 7-5 所表示的在 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 系统中 T_C 随空穴浓度变化的行为具有普遍性，在钇系、铋系及铊系多种铜氧化物超导体中均有此表现，迄今对此没有令人满意的解释。载流子浓度过大时，高温铜氧化物超导体的超导电性反而削弱乃至消失这一点令人困惑。图 7-16 表示在双层铊系铜氧化物超导体中超导转变温度随单胞内铜氧层数目的变化。

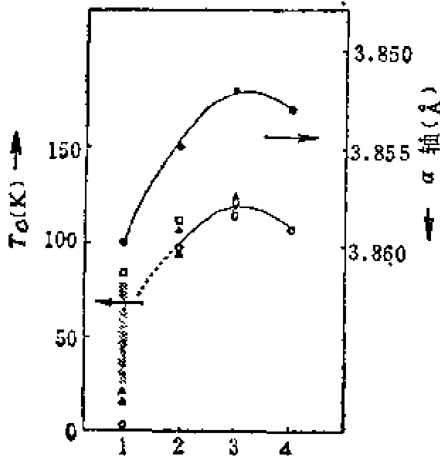


图 7-16　双层铊系铜氧化物超导体中超导转变温度随单胞内铜氧层数目的变化[116]

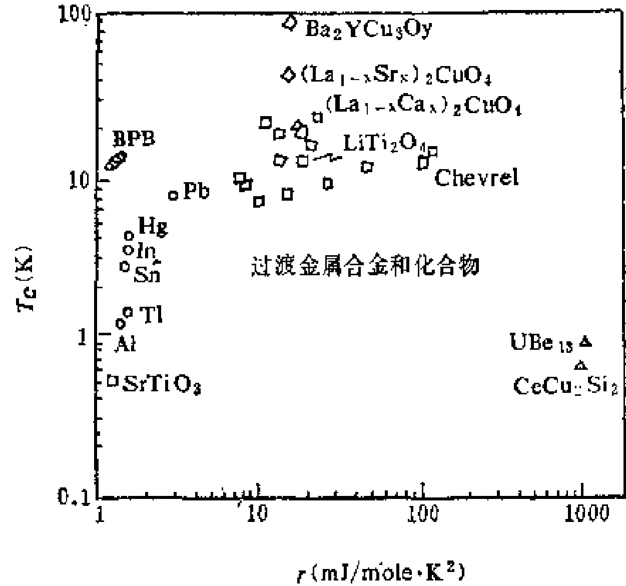


图 7-17　T_C 与 γ 的关系[24]

图 7-17 表示一些超导体的超导转变温度随电子比热系数 γ 的变化[24]。从图中看出，对于 $(La,Ca)_2CuO_4$，$(La,Sr)_2CuO_4$ 和 $YBa_2Cu_3O_7$ T_C 与态密度（由 γ 反映）没有明显的关联。文献[88]则指出：对于 $(La,M)_2CuO_4$ ($M=Ca$, Ba, Sr)，$YBa_2Cu_3O_x$ ($x=6-7$) 以及 Bi—2201，Bi-2212 及 Bi-2223 系研究它们的超导转变温度与德拜温度 (Θ_D)[89]的关联表明：它

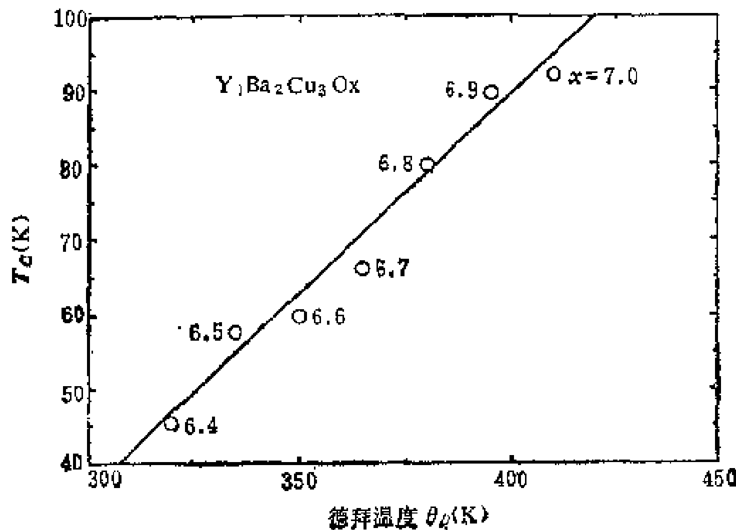


图 7-18　$YBa_2Cu_3O_x$ ($x=6.4$ 到 7.0) 系统的 T_C-Θ_D 图[88]

们的行为不服从传统 BCS 超导体所服从的 McMillan 关系:

$$T_C = 1.14\Theta_D\exp(-\Theta_D^2/a), \tag{7-3}$$

而是如图 7-18 所示的行为：当 Θ_D 增加时，T_C 近乎线性地增加。

第四节 正常态性质

高温氧化物超导材料的正常态性质，诸如电阻率(ρ)、磁性、霍尔系数（R_H）、温差电势率（s）以及热导等性质已有大量的实验报导。这些性质内含丰富且迄今令人不解。本节对各性质的实验结果分别作一扼要介绍。

一、电阻率

图 7-19 表示 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 超导体的电阻率随温度及掺杂的 Sr 量（x）的变化[90]。这里的主要特征是：当 x 很小时，系统是绝缘体，当 x 增加到约 0.1 以上时，有一 ρ 随温度线性变化区，且随着 x 的增加，这线性区的斜率逐渐变小；对于 $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$，$d\rho/dT$ 值约为 $3\mu\Omega cm/K$。

$YBa_2Cu_3O_7$ 晶体的电阻率随温度之变化已示于图 7-10。以 ab 面表示铜氧化物超导材料中铜氧面，以 c 表示与铜氧面垂直的方向，前者的电阻率以 ρ_{ab}(或 $\rho_{\parallel}$) 表示，后者电阻率以 ρ_c（或 $\rho_{\perp}$）表示。对于多晶样品 ρ 表示 ρ_{ab} 与 ρ_c 的某种平均值。图 7-10 中两

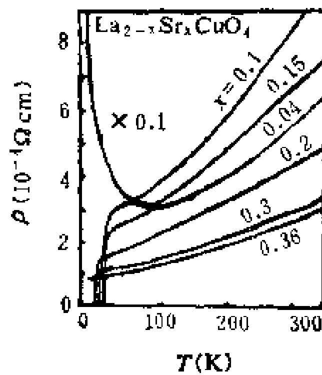


图 7-19 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 铜氧面内的电阻率[90]

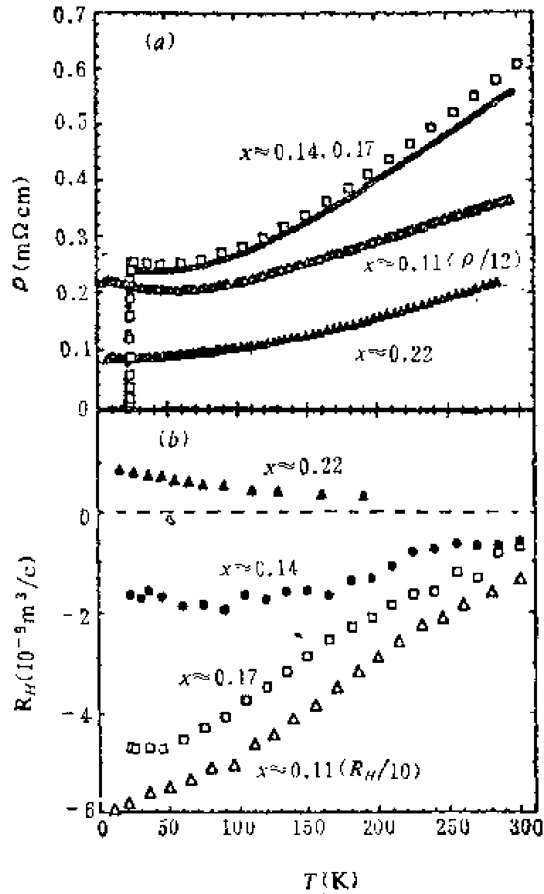


图 7-20 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ 的电阻率与霍尔系数[92]

条 $\rho_{ab}(T)$ 曲线是对两个晶体样品而得的随样品而异的结果。可以看出，虽然两个样品的 ρ_{ab} 大小不同，$d\rho_{ab}/dT$ 值也不同(一为 0.7 $\mu\Omega cm/K$，另一为 $1.5\mu\Omega cm/K$)，但是 ρ_{ab} 都有随温度的线性变化区。图中还表示，ρ_c 比 ρ_{ab} 值约大两个数量级，而且 ρ_c 表现出非金属特征（$d\rho_c/dT < 0$）。多晶样品所显示出的电阻率行为主要是反映铜氧面内（ρ_{ab}）的特征。Bi 系单晶材料的电阻率行为请参看文献[91]。

图 7-20 表示电子型高温铜氧化物超导材料 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ 单晶的 ρ_{ab} 随温度和掺杂 Ce 的量 (x) 的变化[92]。其中只有 $x=0.14$ 和 0.17 的两样品是超导的(超导转变温度分别为 21.7K 和 23.3K)，但图中所有样品都属金属行为并在 $T>100K$ 区，ρ 与 T 之间近于线性变化;在约 50K 以下，$\rho(T)$ 曲线近乎平缓;这与空穴型铜氧化物超导材料不全相似。

关于高温超导体 $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ 的电阻率行为，请参考文献[93]及其所引文献。总的讲尚未见报导有如高温铜氧化物超导体所表现出的在很宽温度范围内的 ρ-T 线性行为。

综上所述,在高温铜氧化物超导体特别是 p 型超导中,电阻率最突出的特点乃是：在一较宽的温度范围内存在电阻率随温度的线性变化关系。据报导,$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 系统的电阻率-温度线性关系可以延伸到 1100K;而在 $YBa_2Cu_3O_7$ 系统可以延伸到约 800K;$Bi_2Sr_{2.2}Ca_{0.8}Cu_2O_8$ 系统可以延伸到 600K。关于这一特征的原因,目前众说纷纭,有兴趣的读者可以参考文献[94]。

二、磁性质

图 7-21 表示出 La_2CuO_4 的晶体和磁结构。O^{--} 离子具有闭合电子壳层，而铜离子则具有 $3d^9$ 电子位形,从而在每一个 Cu^{++} 离子上有一个未配对的 $3d$ 电子(或者说,它有一个 $3d$ 单空穴)。图 7-21 表示每一 Cu^{++} 离子上自旋 $\left(\frac{1}{2}\right)$与其最近邻以反铁磁相耦合,铜氧层之间彼此被非磁性镧氧层所隔开。与 La_2NiO_4 等具有二维反铁磁相互作用的其它系统相比，La_2CuO_4 系统中的反铁磁交换耦合常数 (J) 的值要大一个数量级左右 ($J\sim0.13eV$)；另外,铜氧面之间的耦合 (J') 很小，$(J'/J)\approx10^{-5}$[44b]。

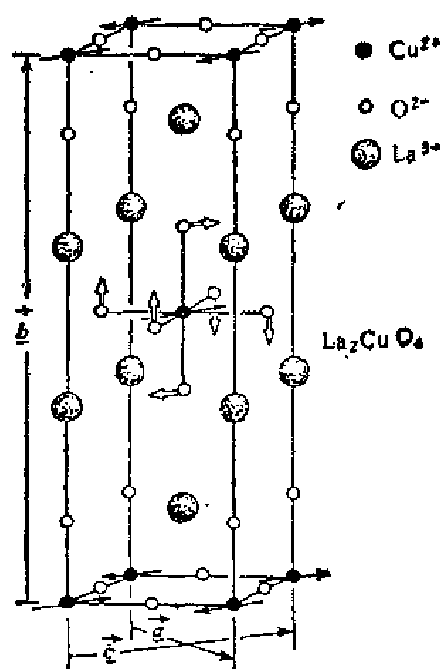


图 7-21 La_2CuO_4 的晶体和磁结构[38]

当以锶掺杂于 La_2CuO_4 时，Sr^{2+} 取代了晶格中一些 La^{3+} 而形成 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$。由于 Sr^{++} 比 La^{3+} 少贡献一个电子,因而在此材料中引入了额外的(或称附加的)空穴,它们在铜氧面中有一定的迁移率。当这些空穴在各晶位之间跃迁时就产生了约束和抑制在材料中原来存在的长程反铁磁自旋有序的倾向。实验表明,当 x 从零增加到约 0.02 时，奈耳温度 (T_N) 从约 300K 急剧下降到零，如图 7-22 所示。图中还表明：在 $0.02\lesssim x\lesssim0.06$ 区域内存在一种无序结构，称为自旋玻璃相 (Spin glass)，它表现为有弱局域化的近金属性质。当 $0.06\lesssim x\lesssim0.3$ 时，$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 是金属且在一定超导转变温度下处于超导态；$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ 的超导转变温度最高,约为 35K。最后，当 $x\gtrsim0.3$ 时，这材料仍为金属性质但超导电性却消失了。图 7-22 还表明,在 $x<0.2$ 存在结构相变。

图 7-23 表示出在温度为 100K 时，$La_{2-x}Sr_xCuO_y$ 的磁化率随含 Sr 量 x 的变化。图 7-24 表示：对于 $x>0.3$，$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 的磁化率随温度变化情况。图 7-25 显示了 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 的磁化率随温度的变化关系。当 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 处在最佳超导成分时,其磁化率近乎与温度无关，而当载流子浓度较低时(这与 x 值较大相对应)，磁化率随温度降低而减小。Batlogg 的作法是,对于使超导性质处于最佳的成分的高温铜氧化物超导体,将其磁化率作如下分解:

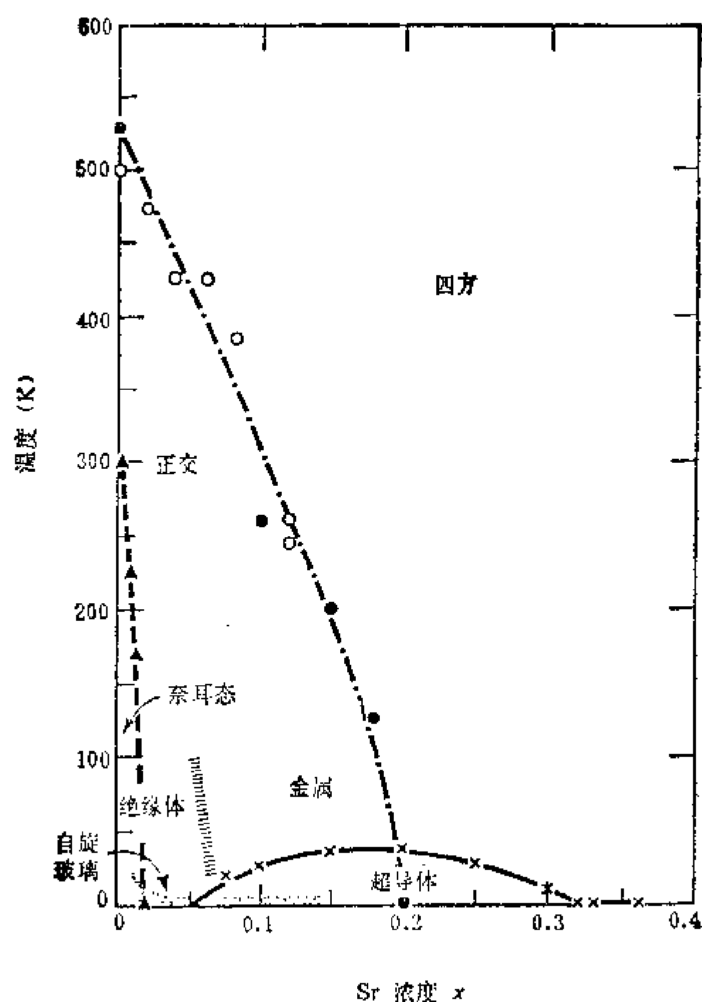


图 7-22　$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 的相图[32]

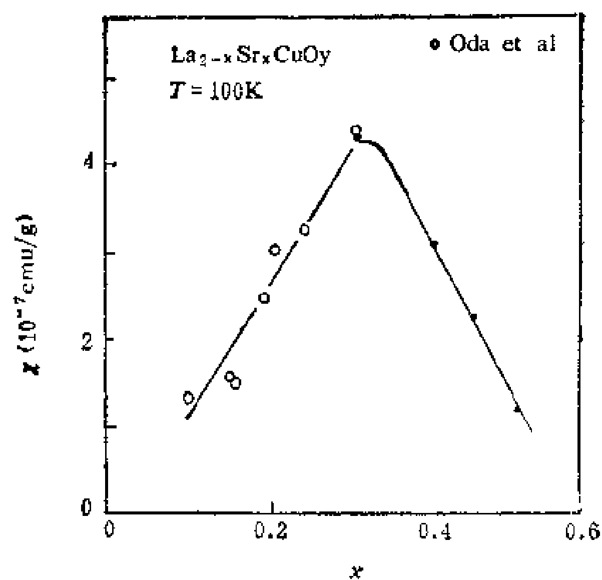


图 7-23　$La_{2-x}Sr_xCuO_y$ 的磁化率随 x 的变化[95a]

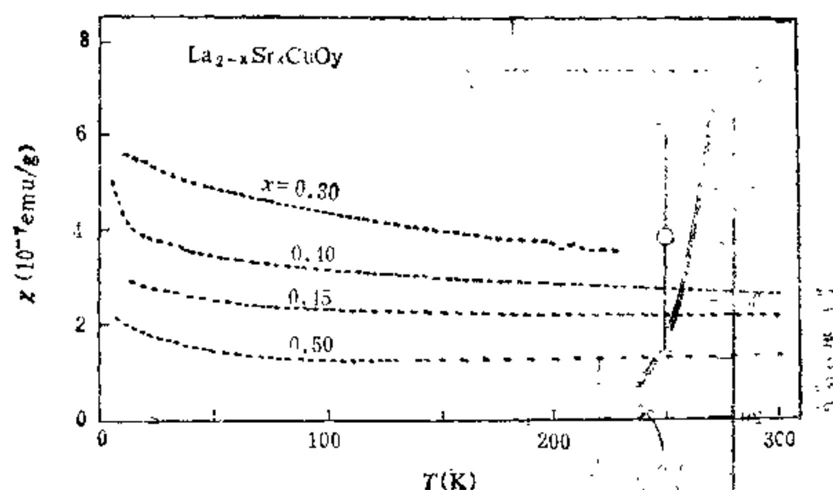


图 7-24 $La_{2-x}Sr_xCuO_y$ 的磁化率随温度变化[95a]

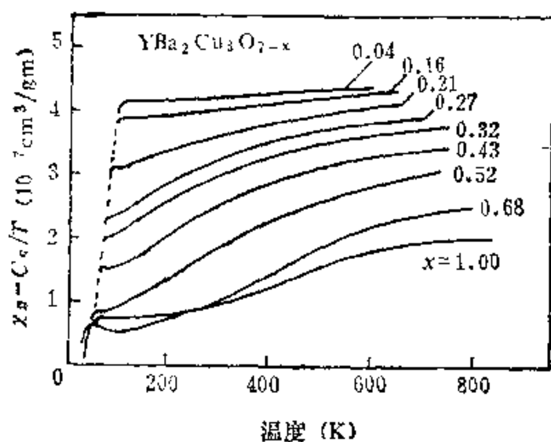


图 7-25 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 的磁化率[96]

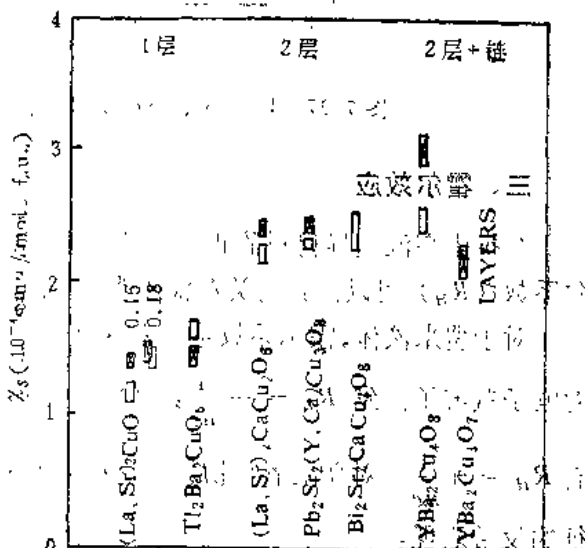


图 7-26 Batlogg 分析而得的 χ_s[44b]

$\chi = \chi_C + \chi_{VV} + \chi_s$，其中 χ_c 是核心（Core）电子的抗磁性，χ_{VV} 是 Van-Vleck 顺磁性，χ_s 为自旋磁化率[44b]。Batlogg 的分析结果示于图 7-26；有两点很值得注意，(1)具有相同铜氧层排布的超导体，在实验误差内有相同的 χ_s。(2) 具有双层铜氧层的超导体的 χ_s 值约为具单层的 χ_s 值的两倍。

图 7-27 表示在低温下，$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 系统中自旋-自旋关联长度随掺 Sr 量(x)的变化。图中实线则是铜氧面上空穴间的平均距离。这张图所显示出的突出特点是：(1)当 $x > 0.05$ 后，自旋-自旋关联长度很小，数量级是 10～20Å。(2) 三种特征长度彼此相近，它们是：自旋-自旋关联长度，空穴间平均距离以及超导相干长度(见本章第三节)。这是高温铜氧化物超导体的重要特点之一。

关于 $(Gd,Nd,Ce)_2CuO_4$ 系统的磁性可参见[95b]

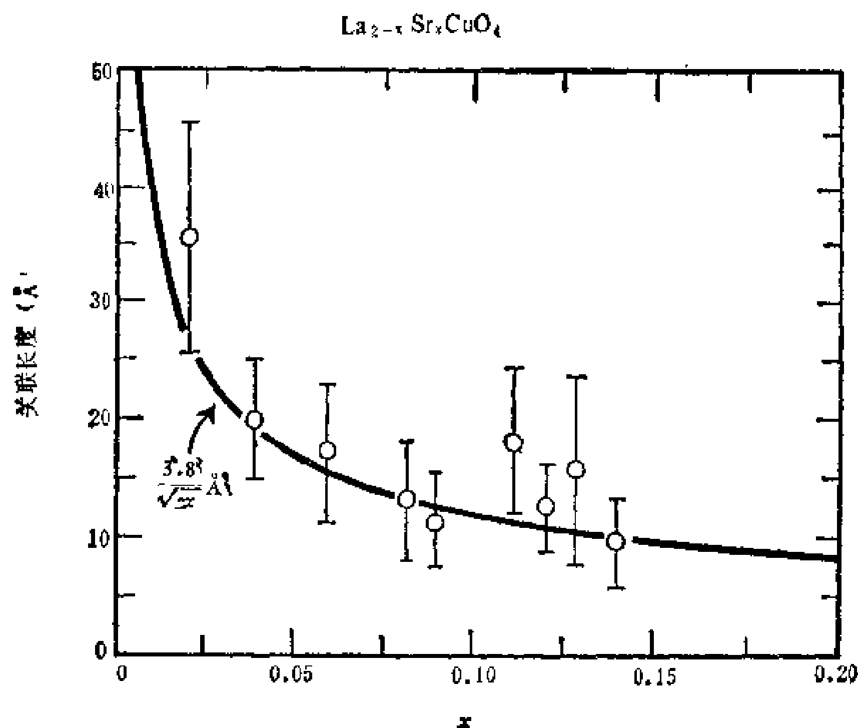


图 7-27 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 系统中自旋-自旋关联长度随掺 Sr 量的变化

三、霍尔效应

在探索高温超导材料的正常态性质时，霍尔效应是很有研究价值的一种输运现象。从霍尔系数（R_H）可以得到有关载流子类型(空穴型或电子型)以及载流子密度方面的讯息。

对于费米液体，霍尔系数是费米速度的一个复杂积分，在抛物线能带结构的特殊情况下，对电子载流子得到 $R_H = -\frac{1}{ne}$，其中 e 表示电子电荷的数值；若载流子为空穴(荷电 $+e$)则有 $R_H = +\frac{1}{ne}$。对高温氧化物超导材料的实验研究表明：它们的霍尔系数具有有异于上述特征的反常表现。

图 7-28 表示 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 系统的 R_H 随掺 Sr 量（x）的变化[97]。从 $x < 0.14$ 范围的霍尔系数实验数据发现有下列近似关系

$$n_H = \frac{1}{R_H e} = \frac{2x}{\Omega} \tag{7-4}$$

称 n_H 为霍尔密度，Ω 为单胞体积。注意，对于 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$，每个单胞内含有两个化学式单位。当掺 Sr 量（x）增加到 0.15 以上时霍尔系数急剧下降；尽管这下降的陡度随样品而异，但是，在 $x > 0.15$ 时霍尔密度的明显增加从而趋于金属电子密度范围，这一点是引人注目的。

文献[98]报导了 $YBa_2Cu_3O_y$ 系统的霍尔系数；以 $y = 7$ 时与 $\Delta y = 0.0$ 对应，Wang 等报导了在 95K 下，其霍尔系数随 Δy 的变化；当 Δy 小于 0.50 时，R_H 值近乎与 Δy 无关，但是当 Δy 超过 0.50 时，R_H 值急剧增加，这表明霍尔密度下降很大。与此同时，发现当 y 减小到 6.5 以下时，系统的超导转变温度迅速下降。

图 7-29 表示电子型高温铜氧化物超导体 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ 的霍尔系数随掺杂 Ce 含量（x）的变化。当 x 较小时，此系统的霍尔系数为负。随着 x 的增加，霍尔系数的绝对值（$|R_H|$）

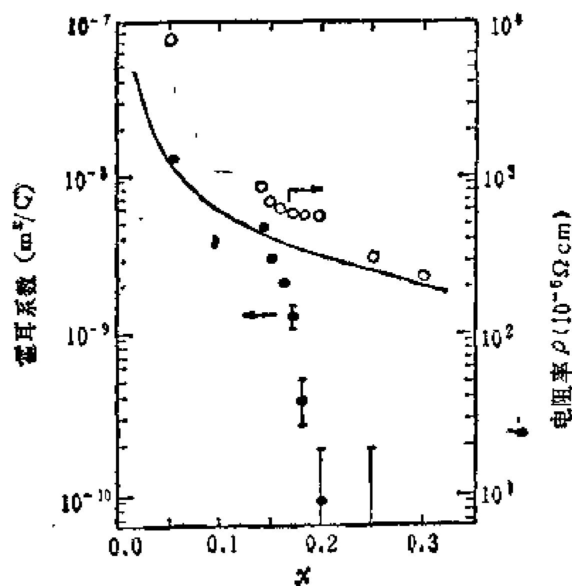


图 7-28 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 的 R_H 随 x 变化
($T = 77K$)[97]

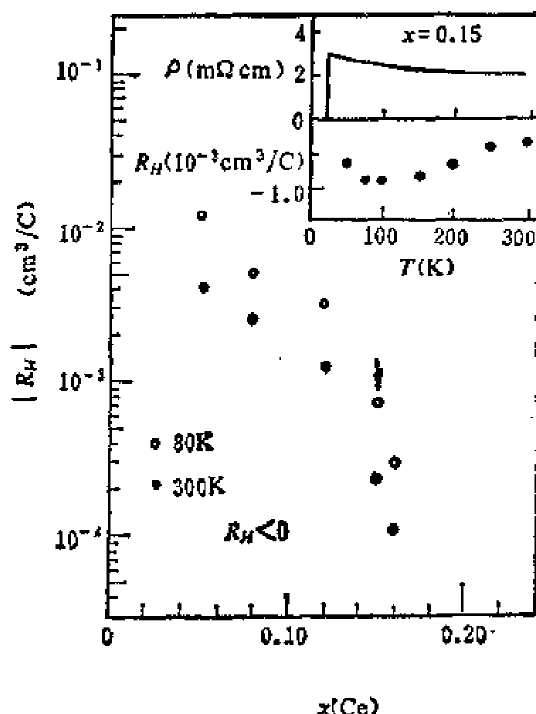


图 7-29 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ 的霍尔系数[99]，
所示数据的各样品的霍尔系数均为负

减小，近似地如(7-4)式[99]。在 $x \sim 0.14$，$|R_H|$ 明显下降。

图 7-30 表示 $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ 的霍尔系数随温度的变化。在温度比超导转变温度为大处，R_H 有一极大值，继而随着温度的上升，R_H 单调下降，近似地有如下关系：

$$R_H^{-1} = a(T + T_0) \tag{7-5}$$

其中 a 和 T_0 均为正的常数；对于 $YBa_2Cu_3O_7$ 以及 Bi 系，Tl 系高温铜氧化物超导体都有这一

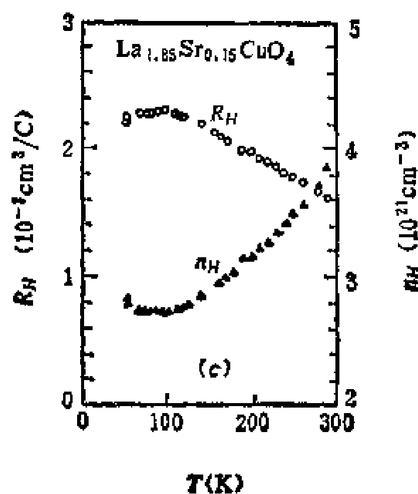


图 7-30 $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ 的霍尔系数随温度变化[100]

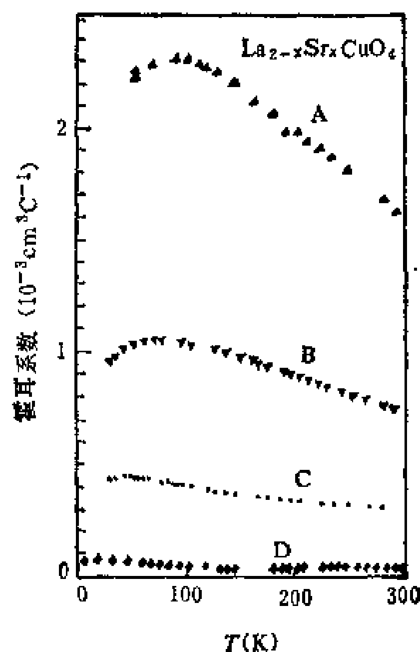


图 7-31 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 随 x 的增加 R_H 随温度的依赖关系减弱[100]

关系[101-107]。很难在通常的费米液体理论框架内导出(7-5)式，因而这成为引人关注的焦点之一。值得指出，$Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ 未表现如(7-5)的行为[108]。另外，曾有过不少文献用两带模型对这一问题进行分析，有兴趣的读者可以查阅文献[109]。

值得注意的是图 7-31 所示的情况。对于 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 系统，当掺 Sr 量增加时，霍尔系数值变小，霍尔系数随温度的依赖关系变弱。在图 7-31 中 A、B、C、D 样品的含 Sr 量依次增加，它们的超导转变温度依次下降，同时其霍尔系数的行为则渐趋于费米液体行为。文献[110]对 $YBa_2Cu_3O_7$ 的掺 Co 及掺 Ni 样品的霍尔系数分别进行了研究，发现当其高 T_C 行为受抑时，霍尔系数随温度的非寻常的依赖关系也受到抑制。

图 7-32 把 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 和 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ 两系统(一为 P 型，一为 n 型)的霍尔系数随掺杂量 x 的变化作了对比[111]。由图看出，这两系统霍尔系数的变化行为具有一定的对称性。

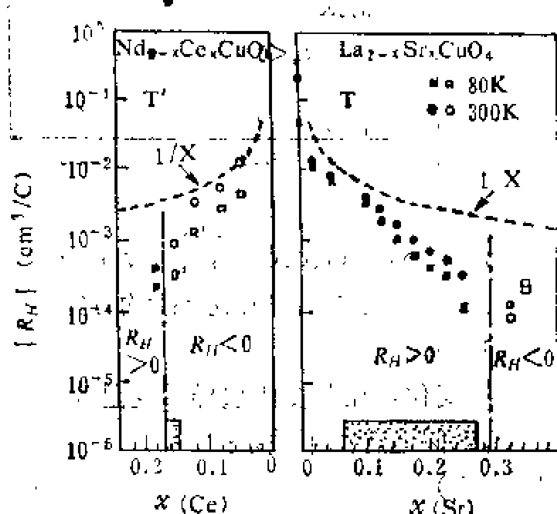


图 7-32 La 系和 Nd 系霍尔系数随掺杂量变化的对比[111]

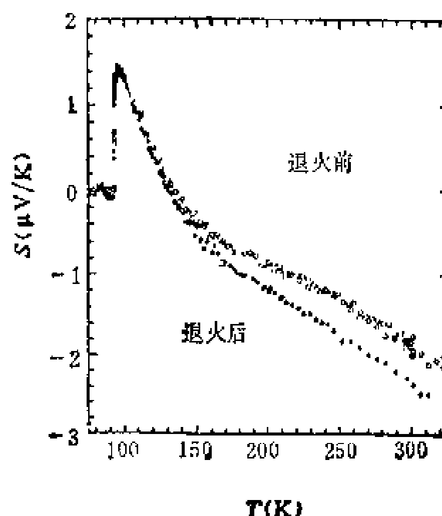


图 7-33 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 铜氧面温差电势率随温度变化[112b]

四、温差电势率（S）

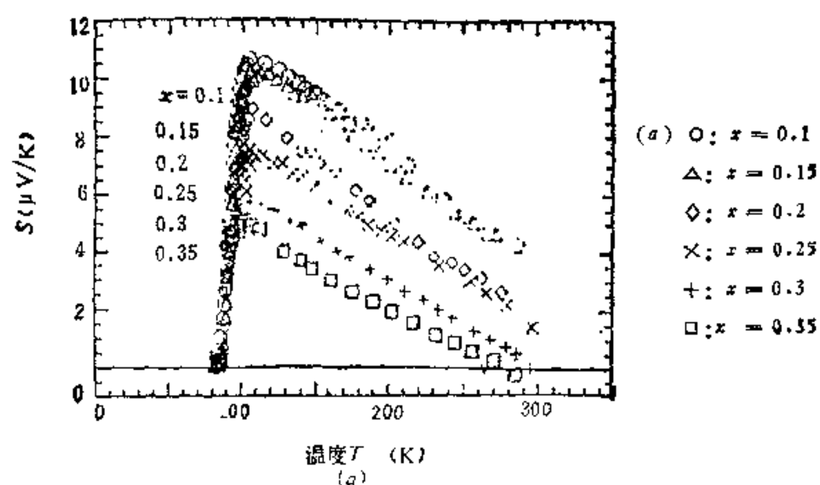
温差电势率也是最常测量的一种输运性质，它不只可以给出有关载流子的信息，且和技术应用有关。高温氧化物超导体的温差电势率行为也是目前一个难题。

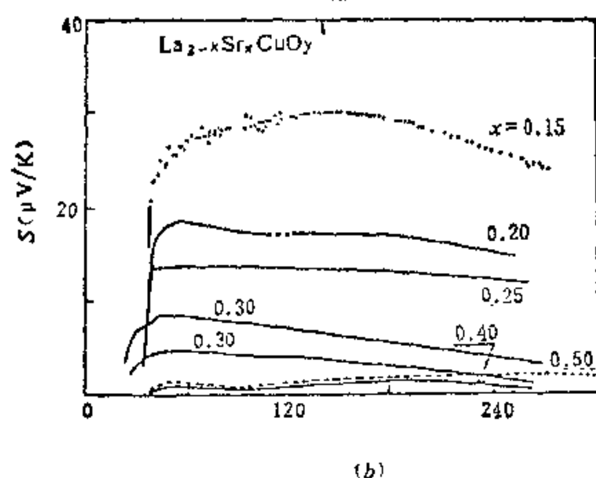
对于 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 高温超导体，有许多人测量了它的温差电势率。文献［112a］记载了早期若干集团对 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 单晶测量的结果。图 7-33 表示 Cohn 等人对晶体 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 的 CuO_2 面温差电势率的测量结果。主要特征是：在超导转变温度之下温差电势率为零，在超导转变温度之上，温差电势率在某温度附近有峰值，以后随温度的升高，温差电势率单调下降，有近似线性变化行为，最后在某一温度以上，温差电势率变号，由正值变为负值。

图 7-34(a) 是 $Bi_{2-x}Pb_xSr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ 陶质样品的温差电势率随 x, T 的变化[112c]。图 7-34(b) 是 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 烧结样品的温差电势率随温度及掺 Sr 量 (x) 的变化行为[95]，可以看到随掺 Sr 量的增大，温差电势率迅速下降。

关于 Bi 系及 Tl 系高温铜氧化物超导体温差电势率的实验结果，还可参看文献［119—122］。

图 7-35 表示电子型高温氧化物超导体 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ 晶体的温差电势率 s_{ab} 随温度的





(b)

图 7-34 (a) $Bi_{2-x}Pb_xSr_2CaCu_2O_{8+c}$ 及 (b) $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 的温差电势率

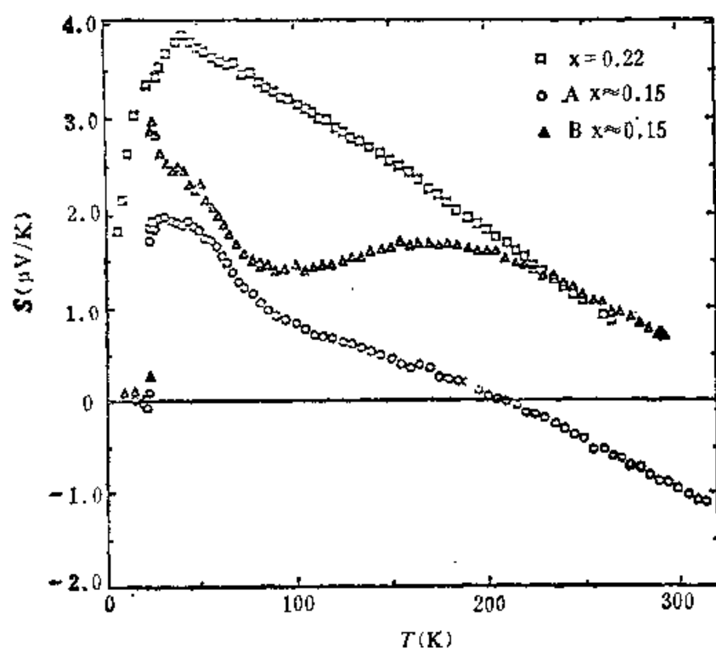


图 7-35 $Nd_{2-x}CeCuO_4$ 晶体 s_{ab} 随温度的变化[123]

变化。这些样品的 s_{ab} 随温度的依赖行为与空穴型高温铜氧化物超导体相似。

关于 $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ 的温差电势率，请参看文献[93,124,125]。目前实验结果尚有分歧。

综上所述，高温铜氧化物超导体温差电势率最突出的特征是：恰在超导转变温度之上附近有一温差电势率的峰；当温度继续上升时，温差电势率的值单调减小，这似乎和半导体的温差电势率行为相近，但是，温差电势率的大小却是典型金属一般应具的值，即数量级约为 10 μV/K。这些“反常”行为令人注目。此外，高温铜氧化物超导体的温差电势率具有明显的各向异性[300]。

第五节　关于高温氧化物超导电性机制的若干问题

迄今(1992年)人们对高温超导电性的机制问题尚未达成共识。突出的问题是：对于高温氧化物超导材料而言，原来在 1957 年由巴丁、库珀和施瑞弗发展的 BCS 超导微观理论是否仍适用？是需要改造它还是需要全新的理论？新材料的超导机制是否仍是电子与声子相互作用机制？还是另外什么机制？高温氧化物超导体正常态性质的诸多“反常”是否意味着费米液体描写在此已不适用？当前众说纷纭，没有定论。本节目的只在于给读者扼要描绘一下这种纷纭情况的轮廓，并就各有关问题引一批文献供读者进一步参考。

就基本定性而论，可分为非费米液体派与费米液体派两大派别，(自然还总有一些属于折衷的)。大家知道，BCS 超导微观理论是在费米液体框架内建立的，所以高温氧化物超导体是否可归入费米液体这一范畴的问题与其超导机制问题是密切相关的。

非费米液体派认为不能在费米液体理论框架内描写高温氧化物超导材料。持这派观点的人的基本论据为：(1) 基于电声机制的传统的 BCS 理论无法解释处于液氮温区的超导转变温度值。的确，在高温氧化物超导体发现之初，Mattheis 即对 $La_{2-y}X_yCuO_4$ 作了能带计算($X = Ba$, Sr 等)[126]。Weber[127] 基于文献[126]的能带计算结果，以紧束缚理论计算了该系统的电子声子相互作用；计算结果给出了有效声子谱，McMillan 电声耦合参数 $\lambda \gtrsim 2$，该文最后得到 $La_{2-x}(Ba,Sr)_xCuO_4$ 的超导转变温度值在 30～40K 之间的范围内。Weber 的这一结果似乎在 BCS 电声机制框架内解释了 $La_{2-x}(Ba,Sr)_xCuO_4$ 的超导转变温度，但是，当 Weber 以同一超导机制和计算方法计算 $YBa_2Cu_3O_7$ 系统的超导转变温度时，却得不到 90K 的高温超导转变温度。(2) 高温氧化物超导体的正常态性质具有一系列“反常”表现；例如本章第四节已讲过的，电阻率随温度的线性行为，霍尔系数的倒数 (R_H^{-1}) 随温度的线性关系(参见(7-5)式)以及温差电势率的“反常”等。(3) 高温超导材料具有一些不寻常的根本性特点，例如低维性，超导相与反铁磁的邻近性，载流子密度低等，人们设想由此可能产生与费米液体的根本不同。例如，载流子密度低可引起足够强的未屏蔽的库仑作用，这可能导致 Landau 费米液体理论中的绝热近似不再成立。

持费米液体观点的人则强调问题的另一面。(1) 并非绝对没有在 BCS 理论框架内，经过推广或修正而得到处于液氮温区以上的超导转变温度值的可能性[128]。(2) 1991 年发现了大量实验事实表明：基于局域密度近似 (LDA) 的能带理论，在预测高温氧化物超导体的费米面以及费米面形状上取得相当成功[129-132]。(3)在高温铜氧化物超导体正常态性质上所表现的一些“反常”现象并非它们所独有，在以往历史上已有先例(参见后面)。(4) 并非全部高温氧化物超导体全是低维的、与反铁磁邻近的，例如 $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ 高温超导体的晶体结构是简单立

方钙钛矿结构，它是三维结构各向同性，而且这材料中不含磁性离子，因之不可能期望在这类化合物中磁性是对高温超导机制负责的因素。至少可以说，对于高温超导电性而言，铜的特定磁性质并非必需。

属于折衷的意见是：高温氧化物超导体属于近费米液体态。例如"边缘"费米液体("marginal" Fermi liquid)[133]，"近磁"费米液体[134,135]，和近局域化费米液体等[136-138]。

什么叫费米液体？历史上一个重要的里程碑是 Landau 费米液体理论[139]，这是零温度极限附近关联费米子系统低激发态理论。概括地讲，费米液体有如下含义：(1) 准粒子概念有效。这要求准粒子有足够长的寿命 τ。(2) 准粒子具有电荷 $\pm e$ 和自旋 σ。(3) 系统在动量空间有费米面存在。费米面内的体积与理想气体的相同[140]。(4) 准粒子分布满足玻耳兹曼方程。(5) 低温下比热与温度的关系是线性的 (γT)，磁化率为常数。上述第五条并非是独立的一条，而是费米液体理论的重要的、具有标志意义的结果。在 Landau 费米液体理论中，当把裸粒子重组为诸准粒子时，其质量重正化，即 $m\to m^*$，m^* 为准粒子有效质量。若 $m^*\to\infty$ 则准粒子概念失效。

下面先看看有关实验给出的讯息及讨论。

1. 电阻率

§7.4 曾讲过，高温铜氧化物超导体的电阻率(ρ)在一个相当宽的温度范围内随温度 T 呈线性变化关系。诚然，按照费米液体而言，电阻率的电子库仑散射贡献部分应是与 T 的平方成正比，然而在一般金属中(如金属元素)，这个 T^2 行为通常只是在约小于 10K 左右的低温下才能观察到，这时它是对由杂质散射引起的常数电阻项的一个修正。在这样的金属中于室温下从未观察到上述的 T^2 行为[141]。另一方面，电声作用对金属电阻率的贡献是

$$\begin{aligned}&\rho^{ph}\propto T^5,\quad 当\ T\ll\omega_D\\&\rho^{ph}\propto T,\quad 当\ T>\omega_D\end{aligned}\tag{7-6}$$

ω_D 为德拜频率。文献[141]指出，从求解电阻率的玻耳兹曼方程作数值分析看来，在计入电声作用的贡献后一般金属的电阻率，从室温直到相当低的温度(50～100K)范围内与温度 T 成线性关系是可能的。图 7-36 即是实验例。从图看出 Pb 和 Nb 的电阻率随温度有线性关系，其电阻率符合 Bloch-Grüneisen 理论，而一般认为，Pb 和 Nb 属于费米液体常规金属。图 7-37 则是 $YBa_2Cu_3O_7$ 的 $\rho(T)$ 曲线，图中实线也是用 Bloch-Grüneisen 函数拟合的结果[141]。这些事例只是说明，就目前的电阻率实验数据以及对其分析看来，绝非存在能全然否定高温氧化物超导体为费米液体的实验证据。然而，与 Pb，Nb 等常规金属相比，高温铜氧化物超导体电阻率值高，而在 $Bi_2Sr_2CuO_6$ 中 $\rho-T$ 线性关系竟延伸到 10K 左右，仍是奇异之处。

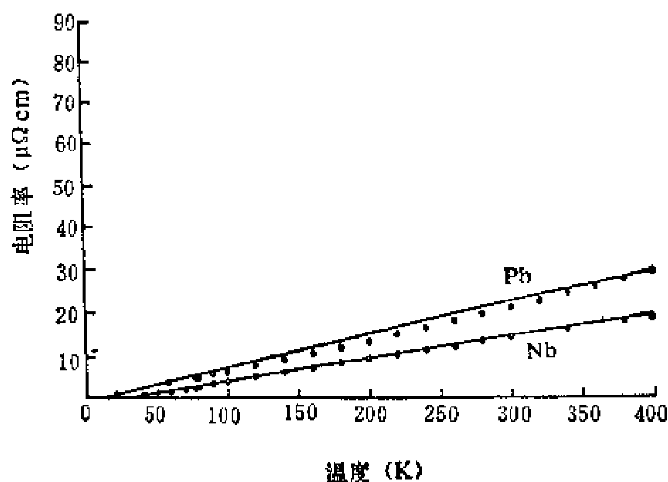


图 7-36　Nb 和 Pb 的电阻率随温度的变化，取自文献[141]，图中实线为 Bloch-Grüneisen 函数拟合的结果

2. 霍尔效应

在抛物线带结构情况下有 $R_H = \pm \frac{1}{ne}$[注]。对于碱金属此式适用。另外,即使对于具有复杂费米面的常规金属,如 Cu, Ag, W, Mg, Ca 等,它们的霍尔系数在温度超过 $0.2\Theta_D$ 到 $0.4\Theta_D$ 时对温度的依赖也不那么显著了。因此,相比之下,高温铜氧化物超导体霍尔系数随温度的显著变化行为是"反常"的。然而,一个很有意思的事实是将重费米子超导体的霍尔系数行为与高温铜氧化物的作对比。Levin 指出[100]:当对其温度轴重新标度后,重费米子超导体的霍尔系数行为与高温铜氧化物的对应行为十分相似。图 7-38 表示 $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$ 和 UBe_{13} (重费米子超导体)两系统的霍尔系数 (R_H)、霍尔密度 (n_H)。图中 T^* 依下式重新定标

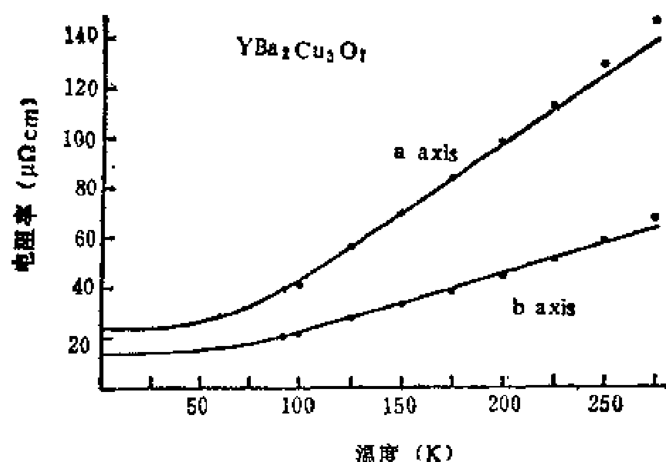


图 7-37 $YBa_2Cu_3O_7$ 的电阻率,实验数据取自文献[106],此图转引自[141]

$$T^* = 100T \frac{\gamma}{\gamma_{CeCu_6}}, \tag{7-7}$$

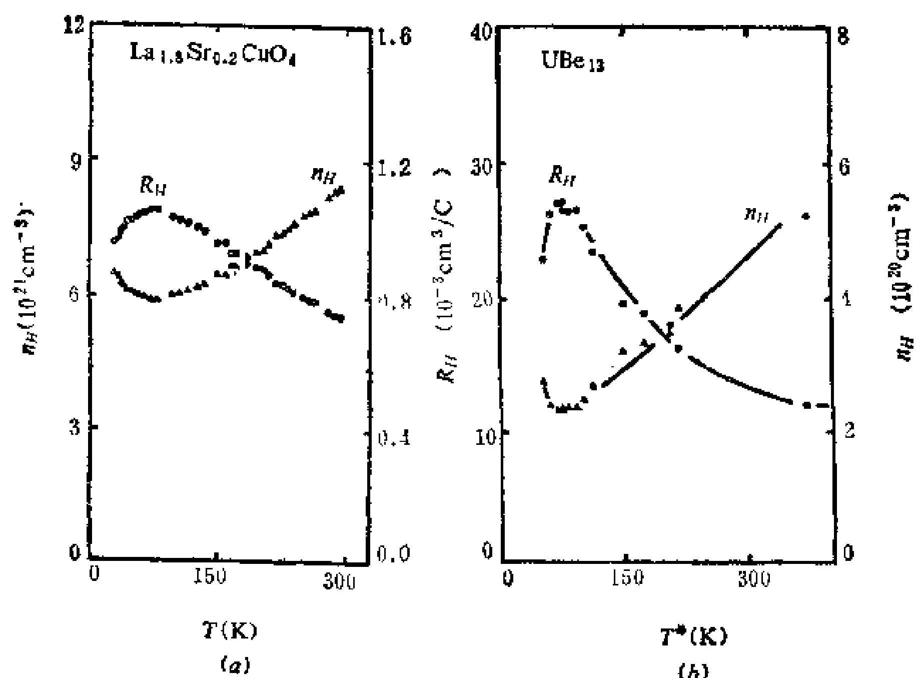


图 7-38 重费米子化物与铜氧化物霍尔系数(以及霍尔密度)的对比[106]

[注] 假如存在两个带的独立载流子,且每一带有其特征迁移率,则 R_H 的公式有所不同。参见文献[142]

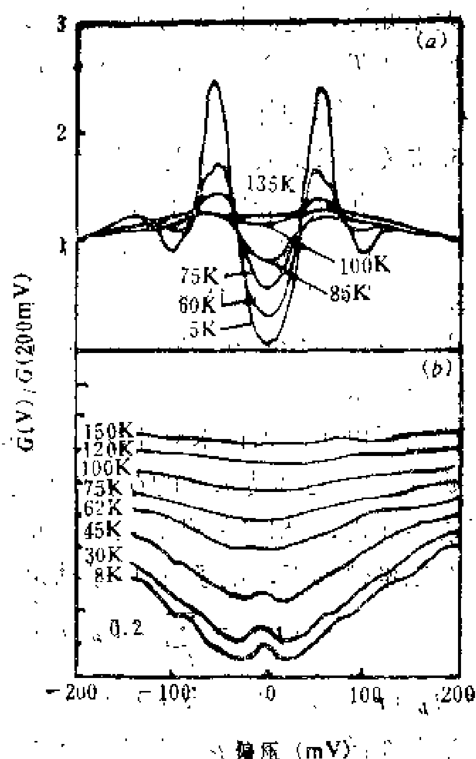
γ是电子比热线性项系数，$\gamma_{CeCu_6} \approx 1600mJ/mol \cdot K^2$。从图7-38我们看到两系统霍尔系数行为之间的惊人相似之处。从固体电子结构看，重费米子化合物中的f电子与高温铜氧化物中的3d电子相对应，而在重费米子化合物中的f电子与传导电子之间的杂化则与高温铜氧化物中的Cu3d及O2p之间的杂化相对应。对于重费米子化合物讲，有一个相干温度，T_{coh}，当$T < T_{coh}$时，重费米子化合物行如常规费米液体(例如，在这温度区域内，霍尔系数为常数)；而在较高温下($T > 10K$)，重费米子化合物则向非正则费米液体行为过渡。对于UBe_{13}，由于在低温下出现超导态，致使上述R_H为常数的行为被遮盖了，然而在较高温度范围，UBe_{13}与$La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$的霍尔系数行为十分相似。

对重费米子霍尔系数行为的解释可参看文献[143][144]。从理论上研究这两种系统霍尔系数行为的对比尚待深入。

3. 隧道电导

利用超导隧道结的单电子隧道效应来测量超导能隙既准确又方便。隧道结的隧道电流直接地反映了隧道结电极材料的电子态密度(参见本书§11.5)。对传统上的低温超导体而言，隧道电导已成为研究其超导电子结构的最有力工具之一，对有些超导材料，甚至在隧道谱的一些细节上都能做到理论和实验的一致从而支持了BCS理论。

Mandrus等人采用超导的$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$单晶得到了SIS(S表示超导体，I表示绝缘体)隧道谱[145]，重复性很好。图7-39表示他们的实验结果。图中纵坐标是规一化的电导$G(V)/G(200mV)$，横坐标是偏压。由图看出，$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$的隧道谱确实是高度各向异性；就与铜氧面平行或垂直的电子隧穿而言，隧道电导及其随温度的变化行为十分不同；作者分析指出，在低温下，铜氧面内的隧道电导显示出有超导能隙结构；而就沿c轴的隧穿而言，则没有这种明确的结构，隧道电导随温度的依赖可近似地用一光滑函数描写，看不到超导转变温度的影响。文献[145]的这些明确的有关各向异性的结果和其以前的工作有所差异[146-149]。



(a) 是 ab 面隧穿，(b) 为沿 c 轴隧穿，各曲线所对应的温度示于图中

图7-39 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$的隧道电导[145]

值得注意的是，文献[145]认为，对其$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$隧道谱的结果所作的理论分析表明：虽然在超导态，铜氧面内的隧道谱数据与存在一个随温度而强烈变化的态密度相符合，但若用弱耦合BCS理论去拟合实验数据则不可能；作者认为：对于高度各向异性的铜氧化物超导体而言，以"经典的"McMillan-Rowell方法(这是基BCS框架的)[150]分析其隧道谱至少是极度困难的。

4. 核磁弛豫现象 (NMR)

对于正则费米液体，核磁弛豫时间T_1服从Korringa定律[151]

$$\frac{1}{T_1} \propto T \tag{7-8}$$

对于 $YBa_2Cu_3O_7$ 系统，T_1 的"反常"在于：对其氧位 T_1 服从 Korringa 定律，而对其 Cu 位则在 $T > 120K$ 时，T_1 与 Korringa 定律的行为(7-8)式有显著偏离[100]。在其它高温铜氧化物超导体中于 Cu 位也观察到类似的结果[151-155]。

然而，图 7-40 又给出问题的另一面，图中将高温铜氧化物与重费米子化物的核磁弛豫时间(T_1)作了对比(对于重费米子化合物，T^* 的定义与(7-7)式相同)。我们看到两者间的惊人的相似。

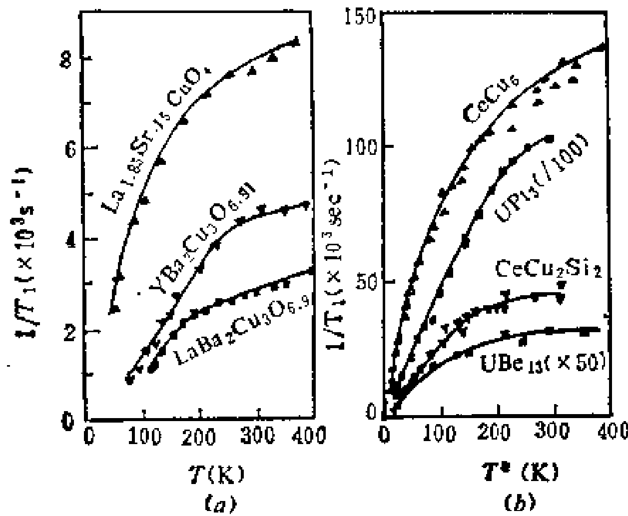


图 7-40 高温铜氧化物与重费米子化合物的 T_1 行为对比[100]

Levin 等认为[100]：重费米子化合物于低温下($T<T_{Coh}$，见(2)中已述)是相干费米液体 (Coherent Fermi liquid)，这时其 T_1^{-1} 服从 Korringa 定律，当温度升高到 T_{Coh} 以上时，这种相干逐渐削弱，这导致了对 Korringa 定律的偏离。值得注意的是，文献[156]对高温铜氧化物超导体也得出一个与重费米化合物的 T_{Coh} 相对应的相干温度；两者对比研究核磁弛豫行为的理论工作尚待深入。

大家知道，高温铜氧化物的过掺杂样品的超导转变温度下降乃至超导消失，看来此时在 Cu 位上的 T_1^{-1} 行为逐渐趋于 Korringa 定律[152]。然而，目前在过掺杂样品上的核磁弛豫时间 (T_1) 的实验数据尚少。

5. 有关高温铜氧化物超导体的费米面问题

高温氧化物超导体电子结构中的费米面是被许多人关注的焦点；费米面是否存在？其性质如何？角分辨光电发射谱 (ARPES, Angle Resolved Photoemission Spectroscopy)，德哈斯-范阿耳芬效应 (dHVA, De Haas-Van Alphen) 以及正电子湮灭辐射角关联 (ACAR, Angular Correlation of Positron Annihilation Radiation) 等是目前探测材料电子结构的有力的实验技术。

使用正电子湮灭技术对非孪晶 (Untwinned Single Crystals) $YBa_2Cu_3O_7$ 的电子结构进行了研究[157]。对其费米面的存在提出了很强的实验证据；分析结果还表明，至少对 $YBa_2Cu_3O_7$ 的正常态而言，其相当复杂的正电子湮灭谱可在常规能带理论框架内给予描述。

在三维情形下，电子-正电子动量密度为

$$\rho_{2r}(\boldsymbol{p}) = \sum_{\boldsymbol{k},j} f(E_{\boldsymbol{k},j})\left|\int \exp(-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\phi_{\boldsymbol{k},j}(\boldsymbol{r})\phi_+(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}\right|^2, \tag{7-9}$$

其中 $\phi_{\boldsymbol{k},j}(\boldsymbol{r})$ 晶体动量 $\boldsymbol{k},j$ 带的电子 (e^-) 波函数，$\phi_+(\boldsymbol{r})$ 表示 e^+ 的基态波函数，$f(E_{\boldsymbol{k},j})$ 是费米分布函数。$\rho_{2r}(\boldsymbol{p})$ 沿动量空间内特殊线的二维投射可定义为

$$N_{2r}(p_x,p_y) = \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \rho_{2r}(p_x,p_y,p_z), \tag{7-10}$$

在分析正电子湮灭实验时也常用 LCW-folded 动量密度[158]，定义为

$$\rho_{2r}^{LCW}(\boldsymbol{k}) = \sum_n \rho_{2r}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n), \tag{7-11}$$

其中 K_n 为倒格矢。$\rho_{2\gamma}^{LCW}$ 沿 c 轴的二维投射为:

$$N_{2\gamma}^{LCW}(k_x,k_y)=\int dk_z\rho_{2\gamma}^{LCW}(k_x,k_y,k_z). \tag{7-12}$$

Bansil 等人基于 KKR 能带计算报导了沿 c 轴投射的动量密度和相应的 LCW-folded 分布[159], Massida 等人基于 FLAPW 能带计算[160], Singh 基于 LAPW[161], Barbiellini 则基于 FLAPW 和 LMTO 方法[162]都报导了类似结果，不同集团所得的结果很一致。特别是，所有计算都表明: Y-123 中一维链所对应的带对二维 ACAR 谱贡献了显著讯号。

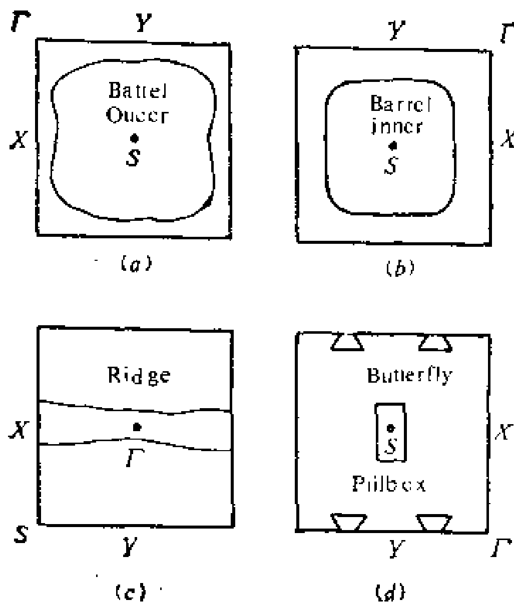


图 7-41 $YBa_2Cu_3O_7$ 的四个费米面片与 ΓXSY 面的截面[157]

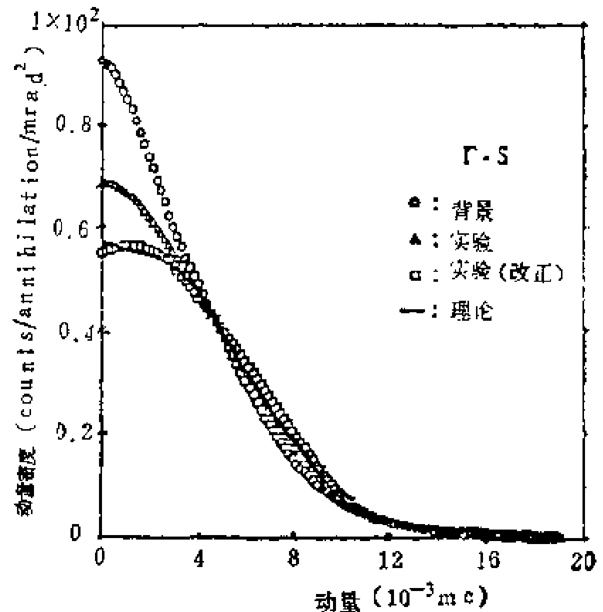


图 7-42 $YBa_2Cu_3O_7$ 动量密度[157]

图 7-41 (a)~(d) 分别表示 Y-123 的四个费米面片 (Fermi surbace Sheets) 与 ΓXSY 面的截面[157][159b]。尽管在不同集团的计算结果之间有较小差异，总的讲来，各 LDA 计算大体彼此相符。图 7-42 是沿 Γ-S 方向动量密度的实验数据与理论曲线对比。图中经"修正"的实验曲线是从实验数据减去适当加权的"背景"谱的结果，"背景"起源尚不清楚，图中实线为理论曲线。分析表明，通过正电子湮灭技术研究 Y-123 系统强有力地肯定了在二维 ACAR 数据中，表现出 LDA 能带理论所预言的与 Cu-O 链带相关的费米面讯号。

此外，还用 ARPES 技术对 Y-123 系统进行了许多实验研究，结果也肯定了费米面的存在；费米面与 Luttinger 定理一致[140][163]。然而，文献[164]认为: Luttinger 费米面的存在并不意味着对高温铜氧化物超导体正常态的费米液体描写是恰当的；问题的关键是准粒子概念是否有效(见前述费米液体定义第一条)。所以费米液体派与非费米液体仍在争论。[165—167] 各作者仍坚持高温铜氧化物超导体与典型费米液体不同，但仍可有满足 Luttinger 定理的费米面[164]。

关于比热与磁性质，我们已在 § 7.3，§ 7.4 讲过了。总结起来讲，对于正则费米液体，在一些物理量中的电子贡献部分应为[100]

$$\chi \propto 常数 \tag{7-13a}$$

$$C_v \sim T + T^3 \ln T \tag{7-13b}$$

$$\rho \propto T^2 \tag{7-13c}$$

$$R_H \propto 常数 \tag{7-13d}$$

$$\frac{1}{T_1} \propto T \tag{7-13e}$$

而各高温氧化物超导材料的许多性质表现得相当复杂，目前需要的是对各性质进行深入的细致的实验及理论工作。

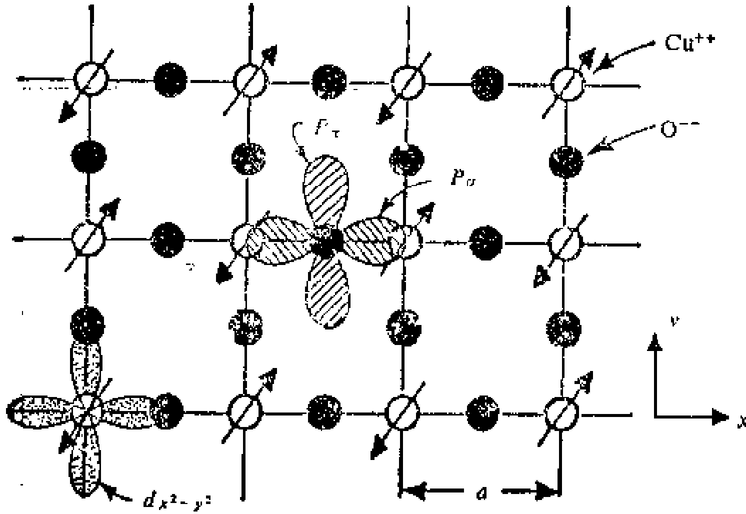


图 7-43　CuO_2 面上 $Cu^{2+}d_{x^2-y^2}$ 轨道以及 $O^{-}p_\sigma$ 和 p_π 轨道，Cu^{2+}自旋[121]

我们转而谈在对高温氧化物超导体的电子结构作理论分析上的若干问题。自洽能带理论计算表明，在高温铜氧化物材料的电子结构中，靠近费米能的电子结构主要是 $Cud_{x^2-y^2}$ 态与 Op 态，彼此杂化[168]。图 7-43 表示了这一情况。

考虑到 $Cu\,d$ 与 $O\,p$ 轨道杂化与强局域库仑作用，作为理论研究的出发点，可取哈密顿量为

$$H = H_1 + H_t + H_U \tag{7-14a}$$

$$H_l = \sum_{i\sigma} \varepsilon_d d^+_{i\sigma} d_{i\sigma} + \sum_{l\sigma} \varepsilon_p p^+_{l\sigma} p_{l\sigma} \tag{7-14b}$$

$$H_t = \sum_{\langle l,l'\rangle,\sigma} t_{ppll'} p^+_{l\sigma} p_{l'\sigma} + \sum_{\langle i,l\rangle,\sigma} t_{pdil} d^+_{i\sigma} p_{l\sigma} + H.c. \tag{7-14c}$$

$$H_U = \sum_{\substack{i,l\\ \sigma,\sigma'}} \left\{ \frac{1}{2} U_d n_{id\sigma} n_{id-\sigma} + \frac{1}{2} U_p n_{lp\sigma} n_{lp-\sigma} + U_{pd} n_{lp\sigma} n_{id\sigma'} + U_{pp} n_{lp\sigma} n_{l'p\sigma'} \right\} \tag{7.14d}$$

其中 $d^+_{i\sigma}$ 表示在格位 i 产生一个 $Cu3d_{x^2-y^2}$ 空穴，$p^+_{l\sigma}$ 表示在格位 l 产生一个 $O(2p_x, 2p_y)$ 空穴；取 $|Cud^{10}Op^6\rangle$ 为"真空"位形(所以，对基态而言，含一个空穴)；$n_{id\sigma} = d^+_{i\sigma} d_{i\sigma}$，$n_{lp\sigma} = p^+_{l\sigma} p_{l\sigma}$；$\varepsilon_d$，$\varepsilon_p$ 为在格位上单空穴能量（d, p 分别指 Cud 与 Op，下同），$t_{ppll'}$，t_{pdil} 都是跃迁积分，(d, p, i, l 意义同前)；U_d，U_p 在同一格位上自旋 σ 与 $-\sigma$ 之间库仑作用能，U_{pd}，U_{pp} 则表示近邻间库仑作用；$\langle l, l'\rangle$ 表示对 l 格位的近邻求和。称(7-14)为三带 Hubbard 模型，这里没有计及其它如 $p\pi$，pz 或 $Cud_{3z^2-r^2}$ 等带[169]。

许多人确定过三带模型哈密顿量中的参数值。确定这些参数值有不同的途径，例如可从第一原理计算，也可从对相关实验的分析拟合中得到。不同人所定的参数值有相当的出入，有需要的读者可以参考文献[169—176]。就数量级而言，$U_d \approx 5$—$10eV$，$U_p \approx 2$—$4eV$，$U_{pd} \approx 1eV$，$U_{pp} \approx 0$，$t_{pd} \approx 1.5eV$，$t_{pp} \approx 0.5eV$。

对于费米能附近的载流子来讲，就其基本物理特性而言是否可以用比(7.14)式更为简化的、有效哈密顿量？Anderson 曾建议了单带哈密顿量[177]。Zhang 等人对此提出论证予以支

持[178]。在高温铜氧化物超导体的母化合物绝缘体中，"原来的"（Original）空穴主要为 $Cud_{x^2-y^2}$ 性质但具有(20—30)% Op 态的权重；掺杂低价元素(如 Sr，Ba 等)后出现的"额外"空穴（*added*）则主要具 Op 态性质((70～80)%)而混杂有某些 $Cud_{x^2-y^2}$ 态的性质。这附加的"额外"空穴与"原来的"空穴有强关联。对此高度关联态，文献[178]指出：附加的空穴主要处于氧位(围绕一个中心 Cu 位)上，经由 Cu *d* 和 Op 之间的杂化耦合使得在 Cu 位上"原来的"空穴与上述"附加的"空穴之间形成了很强的束缚单重自旋配对态（Bound Singlet）。而这可以视为，由束缚单重态构成一"有效格位"，它由"中央"的 Cu 位与环绕它的 O 轨道组成。若采用这种"有效格位 i"的概念，则对高温铜氧化物超导体可用下述单带哈密顿量描写

$$H_{eff}=\sum_{i,\sigma}\varepsilon_i n_{i\sigma}+\sum_{i,\sigma,\delta}tC_{i\sigma}^{+}C_{i+\delta,\sigma}+\sum_{i,\sigma,\delta'}t'C_{i\sigma}^{+}C_{i+\delta',\sigma}+\frac{1}{2}\sum_{i,\sigma}Un_{i\sigma}n_{i-\sigma} \tag{7-15}$$

其中 $i+\delta$，$i+\delta'$ 对应于 i 格位的最近邻和次近邻，t，t' 为相应的跃迁（hopping）能，U 为在同一格位 i 上的库仑排斥能。注意，这里的 U 是"有效" U。在这有效哈密顿量中各参数值的约略值为 $t\approx 0.43\text{eV}$，$t'\approx -0.06\text{eV}$，$U\approx 4.1\text{eV}$（以 $\varepsilon=0$ 为参考点）。读者可以参考文献[170]。

反对对高温铜氧化物作费米液体描写的代表人物是 P. W. Anderson。初期(1987 年)，他提出了共振价键态（Resonant Valence Bond State，简写为 RVB state）理论[177]，这一理论是基于高温铜氧化物的低维性、与反铁磁的邻近性和载流子密度低等特点提出的。与此相关的问题有 Luttinger 液体绘景（picture）[179] 以及对高温铜氧化物超导体的规范场表示[180—183]。这些理论的基本突出点是：电荷和自旋自由度明确的分开，这与前述费米液体含义中第(2)点不同(下面还要再讲这一点)。

Pauling 于 1938 年首先提出金属的共振价键理论[184]。Pauling 理论认为，在相邻原子上，自旋相反的两轨道电子形成共价键，而这些共价键可以在两个以上的位置之间共振。1973 年 Anderson 曾提出 RVB 态新的绝缘体。对于高温铜氧化物超导体，1987 年 Anderson 作为基本假设提出：母化合物 La_2CuO_4 的绝缘态是共振价键态（RVB 态），在共振价键态中预先存在有最近邻自旋单重态配对，在以少量二价离子（Sr^{2+}，Ba^{2+} 等)掺杂后使原母化合物系统金属化，它们就对产生超导电性起作用。在平均场近似下的计算可参见文献[186]。

由于高温铜氧化物超导体的超导电性发生于绝缘体-金属相变附近，Anderson 认为可用一个近半填充的单带 Hubbard 模型描写这系统

$$H=-t\sum_{\langle ij\rangle\,\sigma}(C_{i\sigma}^{+}C_{j\sigma})+U\sum_{i}n_{i\uparrow}n_{i\downarrow} \tag{7-16}$$

其中 $n_{i\sigma}=C_{i\sigma}^{+}C_{i\sigma}$。$t$，$U$ 的意义见(7-15)式，那里也谈了文献[178]对单带的合理性的论证。经适当变换并转入动量空间表象后，Anderson 理论中得到如下哈密顿形式

$$H=\sum_{k,\sigma}(\varepsilon_k-\mu)C_{k\sigma}^{+}C_{k\sigma}-\frac{3}{4}J\sum_{k}(\Delta\gamma_k C_{k\uparrow}^{+}C_{-k\downarrow}^{+}+H.c.)+\frac{3}{4}N(\Delta^2+p^2) \tag{7-17}$$

这是平均场近似的结果。式中 $J=\dfrac{4t^2}{U}$，而序参量 Δ 和 p 定义为：

$$\Delta = \langle b_{ij} \rangle \tag{7-18a}$$

$$b_{ij}^{+} = \frac{1}{\sqrt{2}} (C_{i\uparrow}^{+} C_{j\downarrow}^{+} - C_{i\downarrow}^{+} C_{j\uparrow}^{+}) \tag{7-18b}$$

$$p = \langle C_{i\sigma}^{+} C_{i\sigma} \rangle \tag{7-18c}$$

其中 i,j 表示最近邻。带能量 ε_k 为

$$\varepsilon_k = -(2t\delta + pJ)(\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) \tag{7-19}$$

而

$$\gamma_k = -\frac{\varepsilon_k}{(2t\delta + pJ)} \tag{7-20}$$

其中 δ 是掺杂百分数。在 Anderson 理论中继而得到能隙方程和化学势方程，并由这些方程证明：RVB 态绝缘体是这些方程的自洽解，这时没有超导转变；当由于掺杂而偏离半填充带时，平均场理论表明超导转变温度与参量 t,δ 有关，t 大则 T_C 值大，而在 $\delta \sim 0.15 \sim 0.2$ 附近，超导转变温度陡然下降，这大体与实验数据相对应。

随后，Kivelson 等[187] 提出 Anderson 理论中的元激发是自旋子 (Spinon) 和空穴子 (holon)。论证过程大体如下。在格位 i，他们提出有四种可能的态，见表 7-7。

表 7-7

符号	$\lvert 0\rangle$	$\lvert \alpha\rangle$	$\lvert \beta\rangle$	$\lvert \alpha\beta\rangle$ 双占据态
自旋、电荷自由度的情况	无自旋，电荷+e	自旋↑ 中性	自旋↓ 中性	↑↓ 电荷−e

用算符表示法可写

$$\begin{aligned} &|0\rangle\langle 0| \longrightarrow e_i^{+} e_i \\ &|0\rangle\langle \alpha| \longrightarrow e_i^{+} s_{i\alpha} \\ &|\alpha\beta\rangle\langle \alpha\beta| \longrightarrow d_i^{+} d_i \\ &|\alpha\beta\rangle\langle \alpha| \longrightarrow d_i^{+} s_{i\alpha} \end{aligned} \tag{7-21}$$

e_i，d_i 算符满足玻色对易关系

$$[e_i, e_j^{+}] = \delta_{ij} \tag{7-22}$$

$$[d_i, d_j^{+}] = \delta_{ij} \tag{7-23}$$

$$[e_i, d_i^{+}] = 0 \tag{7-24}$$

而 $s_{i\sigma}$ 满足费米对易关系

$$[s_{i\sigma}, s_{j\sigma'}^{+}]_{+} = \delta_{ij}\delta_{\sigma\sigma'} \tag{7-25}$$

其中当下标 $\sigma = \alpha$ 时表示自旋↑，$\sigma = \beta$ 时表示自旋↓。称 $s_{i\sigma}$ 为自旋子 (Spinon) 算符。e_i 为空穴子 (holon) 算符。而将裸电子算符表为

$$C_{i\sigma}^{+} = e_i s_{i\sigma}^{+} + \sigma d_i^{+} s_{i-\sigma} \tag{7-26}$$

式中 $\sigma = +$(对 α)，$\sigma = -$(对 β)。

文献[187]经论证表明，在绝缘态没有 e_i, d_i 荷电玻色子，而对自旋子于 $T = 0\text{K}$ 下则有

$$\begin{aligned} &\Delta_k = \langle s_{k\sigma}^{+} s_{k\sigma} \rangle = 1, \ \text{当}\ k < k_F \\ &\Delta_k = 0, \ \text{在其它情况下} \end{aligned} \tag{7-27}$$

Anderson 认为这表示，由自旋子充满而形成赝费米海 (Pseudo Fermi Sea)；如果仍用共振价

键（RVB）的初始想法，这相当于 RVB 基态。

对母化合物绝缘体掺杂后，系统就偏离了半填充带，文献[187]得到一个自洽解

$$d^2 = 0$$
$$e^2 = \delta \tag{7-28}$$

这表示，掺杂后产生了空穴子（holon）。当开始只有很少量的掺杂（δ）时，空穴子很少并可能是局域化的；当掺杂量增加时，这些空穴子逐渐形成具迁移性的"气体"；于低温下，空穴子"气体"发生玻色凝结从而导致超导。Anderson 理论认为，在这种超导态中，那些自旋子组成赝费米面依然无能隙，于是当 $T \to 0\mathrm{K}$ 时就出现来自自旋子所贡献的线性比热项（$\gamma^* T$），这就自然对本书 § 7.3 所讲的实验结果给予了解释，该实验即为：许多高温铜氧化物超导体，于其超导态当 $T \to 0\mathrm{K}$ 时观察到有另一随温度线性变化的比热项。对于 § 7.4 一中所讲的 $\rho(T)$ 线性关系也可由 Anderson 理论给出解释，从物理上讲，在高温铜氧化物的正常态下（$T > T_C$），只有那些在赝费米海表面附近数量级为 $k_B T$ 能量范围内的自旋子对玻色空穴子存在有效散射，因而可以预期 $\rho \sim T$。在文献[188]中，Anderson 还列举了其理论所能解释的其它实验事实，读者可以参考，这里不再评述。

将 Anderson 理论中的元激发与本节开始时讲的费米液体中的元激发相比较可以看出，Anderson 理论认为不能用常规费米液体态去描写高温铜氧化物超导体系统。因为后者的元激发是既具自旋又具电荷的准粒子，而在 Anderson 理论中则把高温铜氧化物超导体的金属态归之于二维量子自旋液体，其中的低能元激发是具有自旋而无电荷的自旋子（Spinons）以及具有电荷而无自旋的空穴子（holons），这样就把自旋自由度与电荷自由度分开了。

值得指出，一维 Luttinger 液体模型具有与 Anderson 上述理论相似的元激发，然而，目前要害问题是对二维是否仍如此？对这问题的讨论已超出本书范围，有兴趣的读者可以参考文献[189—193]。

对于(7-16)式，在 $U \gg t$ 极限应排除双占据格位。文献[194]指出，这可经由一正则变换得到

$$H \to e^{is} H e^{-is} = H + [is, H] + \frac{1}{2}[is, [is, H]] + \cdots, \tag{7-29}$$

若略去涉及三格位等项可得

$$H_{t-J} = -t \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} \tilde{C}_{i\sigma}^{+} \tilde{C}_{j\sigma} + J \sum_{\langle i,j \rangle} \left(S_i \cdot S_j - \frac{1}{4} \right) \tag{7-30}$$

其中

$$J = \frac{4t^2}{U} \tag{7-31}$$

$$S_i = C_i^{+} \frac{\sigma}{2} C_i \tag{7-32}$$

$$\tilde{C}_{i\sigma}^{+} = C_{i\sigma}^{+}(1 - n_{i,-\sigma}) \tag{7-33}$$

其中 σ 为泡利矩阵。常称(7-30)为 $t-J$ 模型哈密顿量。如果在(7-30)式中再加一在次近邻之间跃迁的项(相应的跃迁能以 t' 表示)，那就称之为 $t-t'-J$ 模型。

近局域化费米液体理论

在简要介绍了 Anderson 派的观点后，我们转而介绍近费米液体派，我们着重谈一下近局

域化费米液体理论的观点。近局域化费米液体理论的着眼点在于：在高温铜氧化物超导体系统中，载流子的局域化与退局域化的竞争对该系统的物理性质起着重大作用。从中子散射实验看出，高温铜氧化物超导体于其母化合物绝缘态(掺杂为零)下具有局域化自旋[32]。人们因此可以预期，当由于掺杂使系统中附加的空穴浓度增加乃至逐渐进入金属态时，系统中的载流子局域化程度会逐渐变小，但可保存有某种程度的、残存的准局域化。与重费米子化合物的实验数据相对比，有力地增强了这种近局域化观点。图 7-44 把 Y-123 及重费米子化合物 $Ce_xLa_{1-x}Cu_2Si_2$ 的霍尔系数作了对比。在 Y-123 的 R_H 随温度变化的图中，曲线自 $A \to E'$

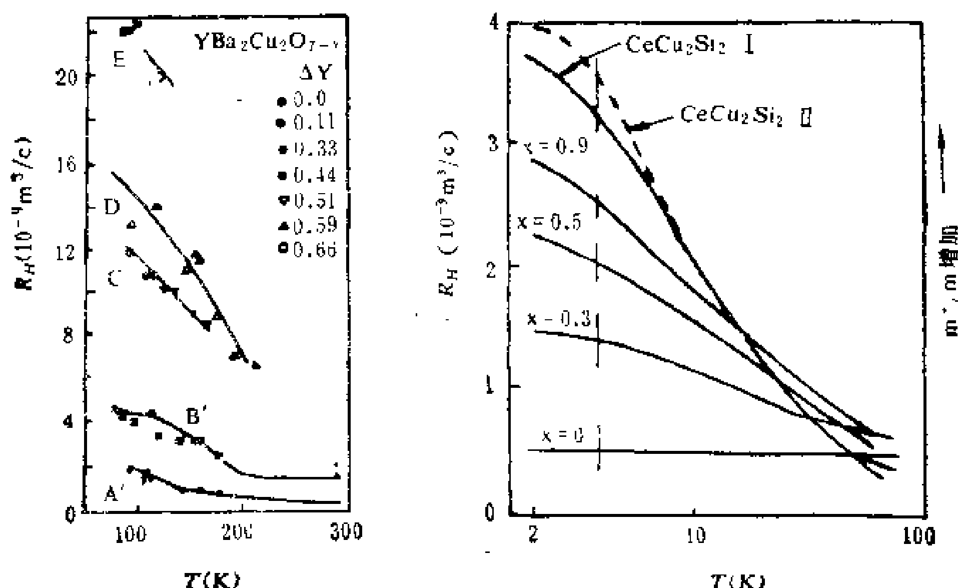


图 7-44 Y-123 及 $Ce_xLa_{1-x}Cu_2Si_2$ 的霍尔系数对比[195]

是对应于载流子浓度(这里即为空穴浓度)愈益减小的霍尔系数曲线，曲线 A 与最佳组分(对超导电性而言)相对应。在 $Ce_xLa_{1-x}Cu_2Si_2$ 的 R_H 随温度变化曲线，当 $x = 0$ 时 $LaCu_2Si_2$ 中没有 f 电子，它不是重费米子系统，霍尔系数是常数(不随温度变化)，这合乎正则费米液体行为；当加入 Ce 后，$Ce_xLa_{1-x}Cu_2Si_2(x \neq 0)$ 系统的载流子的行为愈益增加了局域化程度，同时其 R_H 值增加，随温度变化的显著程度也增加了。把图 7-44 中 Y-123 和 $Ce_xLa_{1-x}Cu_2Si_2$ 的霍尔系数各曲线作对比，它们之间的相似性甚为明显：Y-123 图中的曲线 A(最佳组分)与 $LaCu_2Si_2$ 相似，当高温铜氧化物中空穴浓度愈益减小(自 $A \to E'$) 时，其霍尔系数随温度变化愈益明显，R_H 值增加，和 $Ce_xLa_{1-x}Cu_2Si_2$ $(x \neq 0)$ 的相应行为相似；由这两者对比可以推断：当高温铜氧化物系统的载流子浓度愈益减小时，其载流子愈益表现出较强的早期(掺杂少时)的局域化倾向。

另一方面，本节前面在讲核磁弛豫现象时曾提到，对于重费米子化合物而言，存在着一个低能尺度 (Low energy scale) k_BT_{Coh}。当系统处于比这个低能尺度所相应的温度(即 T_{Coh})为高的区域时，Korringa 定律被破坏，而在 T_{Coh} 以下系统处于相干费米液体态。在近局域化费米液体理论中，对高温铜氧化物系统也假设有一个低能尺度，以 ω_C 表示，它大体上与系统中近局域化的 d 电子窄带宽度相当。假设 ω_C 是掺杂量(如掺 Sr,Ba 等)的函数。图 7-45 在温度 (T) 与铜氧化物空穴浓度 (x) 的相图中标出了 $\omega_C(x)$ 的区域 (阴影区)。图中左边低 x 区是绝缘态区；于低 x 处，ω_C 变小 (带宽愈益狭窄)，而在半填充能带极限则系统是

Mott 局域化绝缘体，费米液体概念失效（有效质量 $m^* \to \infty$）*。

从图 7-45 看，当掺杂增大以至超过了高温铜氧化物超导电性的“最佳”组分以后，系统进入了“过掺杂”区（图 7-45 的大 x 值区），这时系统行如费米液体；图中表示这时 $\omega_C(x)$ 值较大，这与重费米子化合物情况下，$T < T_{Coh}$ 的相干费米液体区对应。在 ω_C（相当于 T_{Coh}）之上的区域（参看图 7-45）则偏离费米液体。

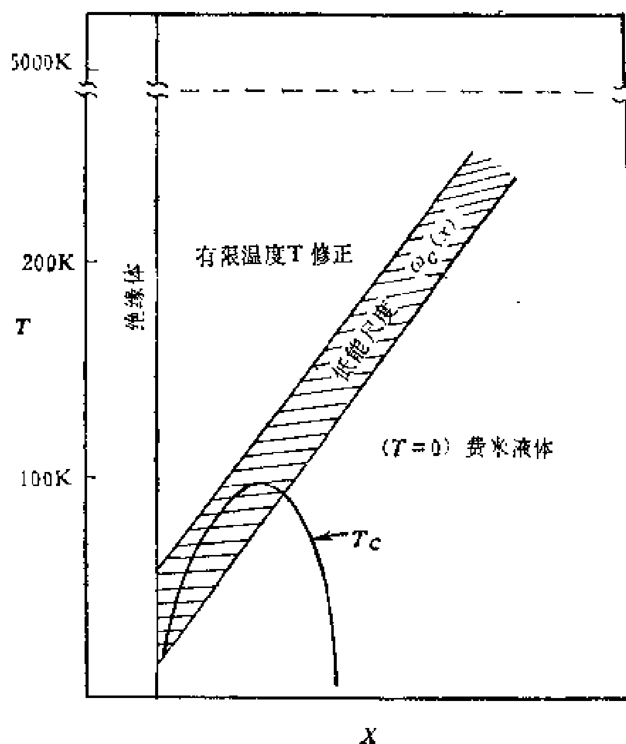


图 7-45 近局域化费米液体理论所建议的 $T-x$ 相图，取自文献[195]

高温铜氧化物的超导转变转变温度在“最佳”掺杂以及“最佳”掺杂以下的 x 值下与 $\omega_C(x)$ 值非常接近，因此，高温铜氧化物在这些 x 区内的正则费米液体行为被其超导转变（转入超导态）所掩盖，而系统的**正常态**则在这些 x 区内不会表现出作为费米液体那样的随温度变化的经典关系，换句话说，高温铜氧化物的正常态性质会有对费米液体的重要修正。

双成分超导模型

双成分超导模型和近局域化费米液体理论密切关联。许多人从双成分模型的角度对高温氧化物超导材料的正常态及超导态性质给予解释，他们在各自提出的模型细节上彼此小有出入，但基本观点一致，可统称为双成分模型。在发现高温氧化物超导体之前，与此有关的早期理论可参见文献[196—199]。高温氧化物超导体被发现之后，文献[200][201]分别独立地对高温氧化物超导电性提出双成分模型。在文献[200]中作者建议，在高温铜氧化物超导体中有两个子系统（Subsystems），一为传导载流子（自由载流子），另一为具有负关联能的近局域载流子成分；文献[200]以这种双成分机制解释高超导转变温度并指出：由于这双成分的混杂（mixing）作用将引起在能隙区内有小量的载流子态密度存在，后来的实验证实了这一点[744]。文献[200*b*]，[201]持类似的观点，提出自由载流子与双极化子共存模型或称自由载流子-双极化子相互作用模型。近来，许多人用双成分模型着重解释了高温氧化物超导体正常态下的性质[202—206]。

双成分模型的基本点在于：（1）系统中存在局域化-退局域化的竞争；（2）高温氧化物超导体系统中有某种局域对关联存在。自 1987 年以来许多实验都支持在高温氧化物超导体中有两类载流子共存的观点，一类是巡游载流子，另一类为近局域化的载流子，随着掺杂（如掺 Sr，Ba 等）量的增加，这两类载流子之间的竞争有一个演化过程，读者可以参看文献[207—209]。对于上述(2)，最直接的实验证据是 Sugai 等人对 $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ 系统的喇曼谱分析[210]，这一实验分析直接支持了文献[200][201]的观点，即巡游载流子与局域化双极化子的共存是

* 从另一种所谓近磁费米液体趋近（Nearly magnetic Fermi liquid approach）[100] 的观点来讲，这相当于向反铁磁有序绝缘体趋近。

导致高温氧化物超导电性的起因。另一方面，有大量的理论工作论证双极化子或局域负关联能区的存在读者可参考文献[211—213]，这里不一一述及。

在解释高温氧化物超导体的超导态性质时，双成分模型可取如下的哈密顿量形式

$$H = H_s + H_U + H_m \tag{7-34}$$

$$H_s = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma} - \lambda_s \sum_k C_{k\uparrow}^+ C_{-k\downarrow}^+ C_{-k\downarrow} C_{k\uparrow} \tag{7-35a}$$

$$H_U = \sum_{i,\sigma} E_b b_{i\sigma}^+ b_{i\sigma} - U \sum_{i,\sigma} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \tag{7-35b}$$

$$H_m = h \sum_{i,k,\sigma} (C_{k\sigma}^+ b_i \exp(i\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{R}_i) + h.c.) \tag{7-35c}$$

其中 $C_{k\sigma}^+$ 和 $b_{i\sigma}^+$ 分别表示具有动量 $\boldsymbol{k}$ 和自旋 σ 的自由载流子产生算符和在格位 i 上局域载流子产生算符(自旋为 σ)；ε_k 和 E_b 分别是自由载流子和局域载流子的单粒子能量，而 h 是两类载流子之间的混杂势 (mixing potential)；$-U$ $(U > 0)$ 表示在同一格位上自旋相反的两局域载流子之间的负关联能(单重态自旋配对)[注]；λ_s 是 BCS 耦合参量。文献[198]曾从理论上指出一重要结果：**只要存在 λ_s，不管多么弱，都会在近局域化载流子子系统中诱导出非对角自能**从而产生相应的**诱导能隙**，因而混杂势 h 增强了超导态中的有效配对位势，**自由(或巡游)载流子的库珀对和近局域化对相互作用，彼此诱导产生了高温超导电性**。在历史上于库珀提出库珀对概念之前，奥格 (Ogg) 曾提出局域化对以解释超导电性[214—216]。库珀对是 1956 年提出来的[217]。上述对高温超导电性的图象可称为库珀对与奥格对相结合绘景[218]。

在库珀对与奥格对联合机制下，对 (7-35b) 的负关联能项线性化，对 (7-35c) 使用 Dyson 展开技术准确到 h 的二级项可得[218]

$$\Delta_s(\omega_n) = \frac{\left(1 + n\dfrac{g_b(\omega_n)}{N(0)} + \dfrac{\Gamma_U}{|\omega_n|}\right)\Delta_s^{ph} + n\dfrac{g_b(\omega_n)}{N(0)}\dfrac{\Gamma_s}{|\omega_n|}\Delta_b^{in}}{1 + \dfrac{\Gamma_1}{|\omega_n|} + n\dfrac{g_b(\omega_n)}{N(0)}\left[1 + \dfrac{\Gamma_s}{|\omega_n|}\right]}$$

$$\Delta_U(\omega_n) = \frac{\dfrac{\Gamma_U}{|\omega_n|}\Delta_s^{ph} + n\dfrac{g_b(\omega_n)}{N(0)}\left(1 + \dfrac{\Gamma_s}{|\omega_n|}\right)\Delta_b^{in}}{1 + \dfrac{\Gamma_1}{|\omega_n|} + n\dfrac{g_b(\omega_n)}{N(0)}\left[1 + \dfrac{\Gamma_s}{|\omega_n|}\right]} \tag{7-36}$$

其中 $\omega_n = (2n + 1)\pi T_C$，$n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$，$\Delta_s(\omega_n)$ 和 $\Delta_U(\omega_n)$ 分别为传导电子层和负关联能层区(详见文献[218][198])的能隙函数。Δ_b^{in} 和 Δ_s^{ph} 由下式定义

$$\Delta_b^{in} = \bar{U}\pi T_C \sum_n g_b(\omega_n) \frac{\Delta_U(\omega_n)}{|\omega_n|}, \quad T \sim T_C \tag{7-37}$$

$$\Delta_s = \lambda_s \pi T_C \sum_n \frac{\Delta_s(\omega_n}{|\omega_n|}, \quad T \sim T_C \tag{7-38}$$

其中 $\bar{U}$ 为有效吸引作用 (绝对值)[197]；Γ_U，Γ_s 是 McMillan 引入的层间隧穿参量[218][219]，$\Gamma_1 = \Gamma_U + \Gamma_s$；$N(0)$ 表示自由载流子在费米能处的态密度，$g_b(\omega_k)$为局域化载流子的态密度，n 是双极化子浓度。在(7-36)两个公式中的 Δ_s^{ph} 和 Δ_b^{in} 分别表示起源于 BCS 电声作用和

[注] 常常是在不同晶格位(最近邻)之间形成双极化子的单重态自旋配对，在这种情况下，i 是指双极化子格位。

负关联能区的超导机制强度的度量。(7-36)式的物理意义是：库珀对(由 Δ_i^s 所标志)和奥格对(由 Δ_i^p 标志)互相依存相互支持而产生超导电性，所以(7-36)式是上述联合超导机制的定量表达。

用上述机制采用数值计算法对 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$，$YBa_2Cu_3O_{7-x}$，$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ 以及 K_3C_{60} 的超导转变温度、超导转变温度处的比热跳跃、超导相干长度、穿透深度和热力学临界场计算了理论值，与实验值大体一致[218,220-222]；此外对 La-214，Y-123 还计算了比值 $2\Delta/k_BT_C$，计算值处于各实验值的范围内；对同位素效应[62]以及 $T<T_C$ 下靠近绝对零度的"剩余"电子比热线性系数也作了讨论[76d]。

在双成分模型框架内对高温氧化物超导体正常态性质也给出了解释。例如，高温氧化物超导体正常态隧穿电导随电压变的"反常"、正常态的光电发射实验[223]；$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ 的正常态电子比热线性系数[202]；超导转变温度随压强的变化[224]等。值得注意的是 Alascio 从双成分模型出发，对下面本书要介绍的 Varma 唯象假说给出了初步解释[225]。

Varma "边缘"费米液体理论 ("marginal" Fermi liquid, MFL)

自能方程可写为

$$\Sigma(\boldsymbol{k},\omega)=g^2\int d^4q\chi(\boldsymbol{q},\omega')G(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q},\omega-\omega') \tag{7-39}$$

其中 g 为耦合常数，$q=(\boldsymbol{q},\omega)$，$G$ 为格林函数。因此，$\chi(\boldsymbol{q},\omega)$ 的形式至关重要。准粒子谱权重可表示为

$$Z(\boldsymbol{k},\omega)=\frac{1}{1-\dfrac{\partial\Sigma(\boldsymbol{k},\omega)}{\partial\omega}} \tag{7-40}$$

Varma 假设[133][226]：在一宽的动量范围内，电荷(ρ)和自旋(σ)极化率具有一个由温度给出的低能尺度 (low energy scale)，写出为如下形式[133]

$$\mathrm{Im}\tilde{P}_{\rho,\sigma}(\boldsymbol{q},\omega)\sim\begin{cases}-N(0)(\omega/T), & 当\ |\omega|<T\\ -N(0)\mathrm{Sgn}\,\omega, & 当\ |\omega|>T\end{cases} \tag{7-41}$$

电子自能由下式给出[133]

$$\Sigma(\boldsymbol{k},\omega)\sim\lambda\left[\omega\ \ln\frac{x}{\omega_C}-i\frac{\pi}{2}x\right] \tag{7-42}$$

其中

$$\lambda=g^2N^2(0) \tag{7-43}$$

$$x=\max(|\omega|,T) \tag{7-44}$$

ω_C 为截断能，g 为耦合常数。公式(7-42)与费米液体中的单粒子自能不同[133]，结果，当$(\boldsymbol{k},\omega)$趋于费米面时，Z 以对数方式趋于零。这是费米液体被违反的最弱的方式，所以建议用了"marginal"一词。值得强调的是，Varma 假设导致在所有温度下对正则费米液体的偏离，在这一点上和近局域化(或近磁)费米液体方案不同，这后两者只是在充分高的温度下才与正则费米液体行为不同。

在 Varma 假设框架内可以解释高温氧化物超导体的许多正常态性质，例如角分辨光电发射结果与(7-42)一致[226]，中子散射结果与(7-41)一致[226-227]，还可解释电阻率随温度变化的线性行为以及隧穿电导与电压间的线性行为[100]。另外，利用(7-41)也计算了超导态的若干性

质[228]

Schrieffer 自旋袋机制（Spin bag）

Schrieffer 强调短程磁关联[229]，与此相应，他提出的高温氧化物超导机制叫自旋口袋机制[230]。大家知道，在高温铜氧化物超导材料的相图中，高温超导与反铁磁自旋有序相邻。Schrieffer 考虑当材料受到p型掺杂后，三维反铁磁有序已被破坏，只剩下有限范围内的二维自旋有序，有大振幅的二维自旋涨落。在此种情形下，Schrieffer 认为，设想对这系统附加一个额外的空穴，它在局部就会压抑在其附近的自旋涨落振幅（A）。在A减小的区域空穴的自能降低，从而产生一个有效的位阱(或称为口袋，bag)，它由能量之平衡决定。如果再加上第二个空穴，可以证明：两个空穴分别处于分开的两个口袋之能量代价比两个空穴共享一单个口袋的要大；这就是说，自旋袋具有有效吸引势。Schrieffer 表明，由此可产生 S 波配对超导电性。这里讲的是，自旋 $\frac{1}{2}$ 的带电粒子的配对凝聚。

第六节　部分元素掺杂替代对高温氧化物超导电性的影响

自从 Müller 和 Bednorz 发现高温氧化物超导体 La-Ba-Cu-O 以来，对一些高温氧化物超导体的组分进行元素替代的工作就一直是重要的实验工作之一。这类实验工作的目的一是探索具有更高超导转变温度的超导材料(例如从 La-Ba-Cu-O 到 La-Sr-Cu-O 系统)，二是从实验上探索导致高 T_C 的关键因素；我们下面会看到，许多替代掺杂实验表明，CuO_2 面是导致高 T_C 的关键部位。

部分元素掺杂替代的方式可分为三类：

（1）对高温铜氧化物超导体中在铜氧面以外的元素进行替代；

（2）所谓氧掺杂问题（Oxygen doping）；

（3）替代铜氧面内的 Cu。

关于第一类，例如在 La-Sr-Cu-O 系统中以镧族元素部分替代 Sr，参见图 7-6；又如在 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 中以 RE 替代 Y(RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th)，读者可以参见本章第二节。

关于第二类所谓氧掺杂问题。高温氧化物超导材料均含有氧，甚至在晶体结构中有不等当的氧格位。Y-123 是一个突出的例子，在其单胞中有 CuO 链和 CuO_2 面两种不同的铜氧层。在 CuO 链中的氧被束缚得较为松散，易于移去，从而造成系统物性的较大变化。更为复杂的是，当以某些 $3d$ 金属元素去替代高温铜氧化物超导材料中的 Cu 时常伴随发生材料中的氧含量变化。凡此种种统称为氧掺杂问题。图 7-46 表示了在 $YBa_2Cu_3O_\delta$ 系统中超导转变温度随氧含量 δ 的变化，图中●及＋表征不同移氧处理的样品，此中细节读者可以参考文献[232—233]。

最令人感兴趣的是第三类掺杂。例如图 7-47 表示 $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-y}$ 的超导转变温度随M的替代量x的变化（M = Al, Fe, Co, Ni, Zn)。这材料有两个不等当的 Cu 位，以 Cu1 表示铜氧链层的铜位，以 Cu2 表示 CuO_2 面层的铜位。M究竟替代 Cu1 还是 Cu 2 则因M而异，这是要由实验去确定的问题(如用中子衍射，X射线衍射等)。文献[234]用单晶X射线衍射确定，在 $YBa_2Cu_{3-x}Al_xO_{7-y}$ 中 Al 离子替代了 Cu1 位；在低x值下，Fe, Co 也几乎全是替

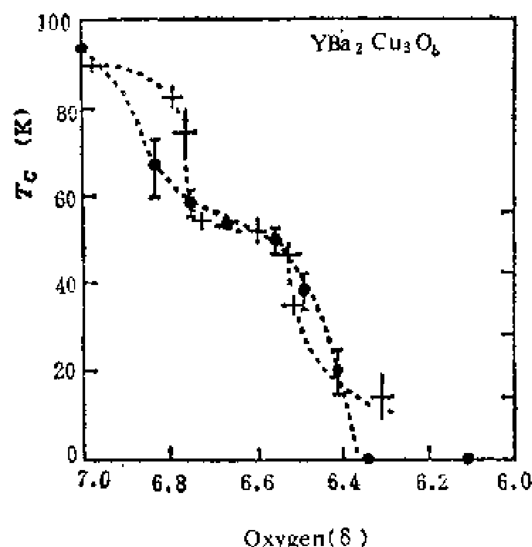


图 7-46　$YBa_2Cu_3O_\delta$ 系统的超导转变温度随氧含量 δ 的变化。图中●及＋表示对不同样品的测量，这些不同样品移去氧的方式不同[131]

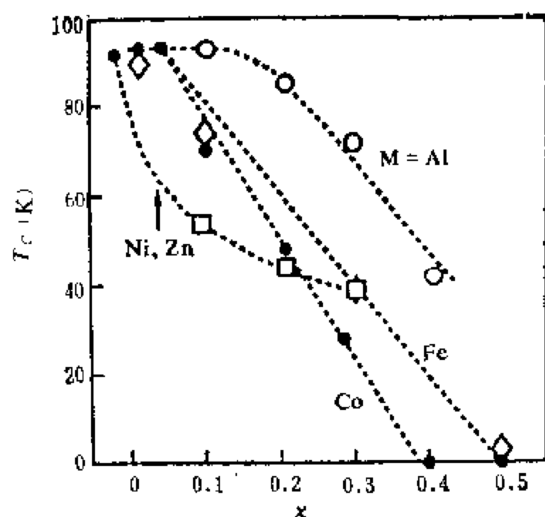


图 7-47　$YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-y}$ 的超导转变温度随 x 的变化[231]

代了 Cu 1 位[235]；中子衍射表明 Ni 和 Zn 占据了 Cu 2 位[231](尚有不同意见，参见文献[235])。引人注意的是从图 7-47 看到，不论是磁性元素掺杂(如 Ni) 还是抗磁性元素掺杂(Zn)，Y-123 系统在以少量 Ni 和 Zn 掺杂替代铜位后，它的超导转变温度都随掺杂量而剧烈下降。这和常规低温超导体的掺杂行为形成鲜明对照；大家知道，对于那些常规超导体加入很小浓度的磁性杂质可导致其超导转变温度的显著下降，而若加入少量非磁性杂质则相应的影响甚微[236]。从图 7-47 还可看到，对于那些于低浓度下占据 Cu1 位的替代情况而言，超导转变温度的下降则较为缓和。

对于 $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-x}M_xO_4$，$M$ = Fe，Co，Ni，Zn，Ga，Al 等也有实验报导[237−239]。La 系的 Cu 位只有一种。据文献[237]的报导，在 La-214 系统中，掺 Zn 对超导转变温度下降的影响比掺 Fe 的影响小；另外，对 La-214 系统掺 Al 或掺 Ga，对其超导转变温度下降的影响与掺 Zn 情况同样有效。注意到在 Y-123 系统中，Fe，Al，Ga 等掺杂是去替代 Cu 1 位而 Zn 是替代 CuO_2 面上的 Cu(Cu2 位)，那么，在 Y-123 系统中 Fe 等少量掺杂对降低超导转变温度的作用不如少量掺杂 Zn 起的作用大，这一点是可以理解的，因为，一般认为：CuO_2 面是产生高温超导电性的关键部位。

n 型铜氧化物超导体 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ 的超导相干长度 $\xi \approx 90$ Å，比 p 型铜氧化物超导体的超导相干长度大得多(参见表 7-4)，那么，对 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ 掺杂磁性杂质与掺杂非磁性杂质，其超导转变温度变化的规律有没有新特点？图 7-48 所示的情况给这问题以启迪[240]。图 7-48 表明，对于 $Nd_{1.85}Ce_{0.15}Cu_{1-x}M_xO_y$ 系统，超导转变温度随少量掺杂 M 的量 x 的变化行为与 M 是磁性杂质抑或为非磁性杂质有关。在磁性杂质情况下，超导转变温度随 x 增加而迅速下降，而对少量非磁性杂质则其超导转变温度的下降要缓慢得多。这至少在定性上已表现出和常规低温超导体类似的行为。为了对比方便，图 7-48 还对 $La_{1.85}Sr_{0.5}Cu_{1-x}M_xO_4$ 系统的对应掺杂情况也作了图。显然可见，对于 La-214 系统，不论是磁性掺杂替代还是非磁性掺杂替代，在少量掺杂替代范围内 ($x < 0.03$) 其超导转变温度的下降行为是大体一致的。图 7-48

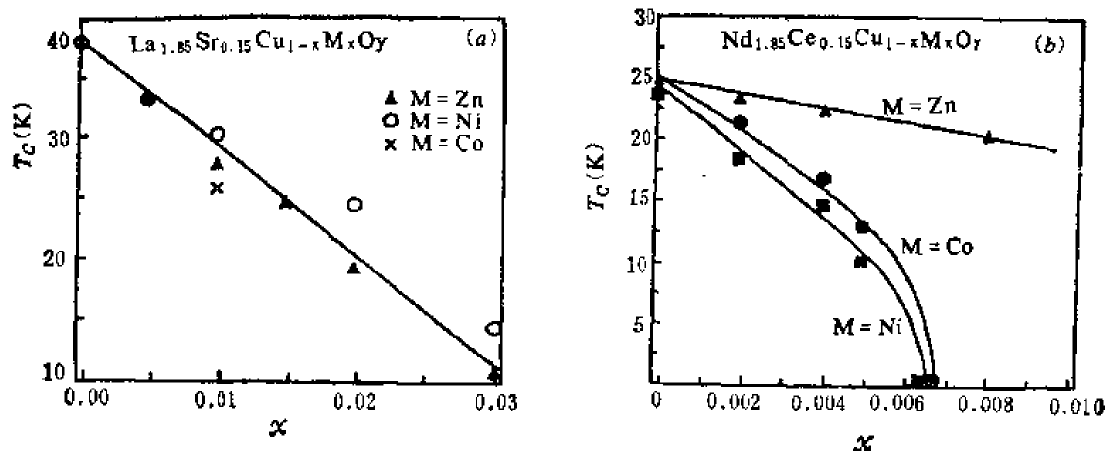


图 7-48 $Nd_{1.85}Ce_{0.15}Cu_{1-x}M_xO_y$ 与 $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-x}M_xCuO_y$ 两系统超导转变温度随 x 的变化[240]

的对比还看出，对于 $x=0.01$，Zn 替代时在 La 系所引起的超导转变温度下降比在 Nd 系所引起的下降大约大一倍，而 Ni,Co 替代对 Nd 系引起的超导转变温度下降较之它们在 La 系引起的超导转变温度下降快得多。由此可以认为，超导相干长度的数量级是 10 Å 左右还是 100 Å 左右这一点，所导致的超导转变温度随磁性杂质和非磁性杂质含量(少量)的改变的规律是明显不同的。这令人深思。

文献[241]在高温铜氧化物超导体替代掺杂方面作了一系列理论工作，研究了在极少量替代掺杂情况下所导致的系统电子结构之变化及其对系统的超导转变温度的可能影响。这些理论计算所得到的总的结论是：与对常规低温超导体的掺杂理论不同，对于高温铜氧化物超导体的掺杂替代问题，当超导相干长度较小时，应当从在单胞内由掺杂替代所引起的局域影响的角度去研究。文献[241]的大量理论计算所反映出的局域影响有：(1) 替代后，某些离子的价发生局域性变化，这可引起电荷转移使 CuO_2 面的载流子浓度减小从而 T_C 下降。(2) 替代后引起局域态密度的变化。(3) 替代可以引起某些化学键(特别是 Cu3d—O2p) 的削弱，从而引起超导转变温度下降。(4) 替代可以引起铜氧面二维特性的削弱。(5) 替代可以导致载流子局域化程度的加强。这些因素在引起一特定高温铜氧化物超导体经某种组分替代后的超导转变温度的变化上，可在不同程度上分别产生影响。文献(242)亦提出有些类似的观点。

Gang xiao 等人[237]曾提出局域矩的影响问题。磁化率测量表明，不论所作的掺杂替代是用磁性原子还是非磁性原子，实验对 La-214 系统所得的磁化率都可用下式表达

$$\chi(T)=\chi_0(T)+\frac{Np_{eff}^2\mu_B^2}{3k_B(T-\theta)} \tag{7-45}$$

其中 $\chi_0(T)$ 是背景磁化率，它不随掺杂替代而改变，N 表示掺杂含量，p_{eff} 表示掺质的有效磁矩。在 $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-x}M_xO_4$ 系统中 p_{eff} 随掺杂增加而稍有减小[237] ($M=$ Fe,Co,Ni,Zn,Ga,Al)。令人注目的是，文献[237]指出，在 $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-x}M_xO_4$ 材料的微观结构环境下，掺质 Zn,Ga 和 Al 有大约 1.0 到 1.2μ_B 的磁矩，其它掺质：Fe 的磁矩约 5μ_B，Co 约具 1.2μ_B，Ni 约具 0.6μ_B。Gang Xiao 因而认为：在 $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ 系统中替代 Cu 位而掺杂，掺质或者是保留了它的原子磁矩，或者是在 CuO_2 的微观结构环境下诱导出一净磁矩。他们认为，这种替代掺杂所引起的系统超导转变温度下降是由于磁致“对”破坏机制的结果。文献 [243] 从

理论计算也证实在这种情况下产生了局域磁矩。亦可见[241]g。

第七节 加压对高温氧化物超导电性的影响

加压与掺杂是研究超导体行为的两个重要途径，通过加压或掺杂改变了一些物理参数以观察它们对超导体超导电性起什么影响。表 7-8 列出了几种高温超导材料的超导转变温度(常压下)以及超导转变温度 (T_C) 随压强 (p) 变化的实验数据。从表 7-8 看到，Y-123 和 Y-124 系统的 dT_C/dp 彼此的差别相当大；尤其引人注意的是，在 Y-123 系统中用 Al, Fe, Co 等对 Cu 位作掺杂替代后引起了 dT_C/dp 的增加。因此对高温铜氧化物超导体的部分 Cu 位进行替代后再对之进行加压的实验研究是值得注意的课题。近来还开展了 $YBa_2Cu_4O_8$ 和 $CaLaBaCu_3O_7$ 系统的上临界场 (H_{C2}) 及超导转变温度随压强的变化的实验研究[255]。图 7-49 和图 7-50 是文献[255]的实验结果。该文作者认为：$YBa_2Cu_4O_8$ 系统的超导转变温度随压强的变化起源于系统中载流子浓度 (δ) 随压强的变化，加压增加了载流子浓度，且 T_C 随 δ 为抛物线曲线关系；文献[255]还认为 Y-124 系统比 Y-123 系统的 dT_C/dp 大是由于 Y-124 系统的 $d\delta/dp$ 较大所引起的。

表 7-8

材料	T_C(K)	$\frac{dT_C}{dp}\left(\frac{K}{GPa}\right)$	文献
$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$	36	+3.0	[244]
$YBa_2Cu_3O_{6.9}$	89	+0.7±0.2	[245]
$YBa_2Cu_4O_8$	80	+5.5	[246]
$YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_{7-y}$ M = Fe, Co, Al, Cr		+5	[247—249]
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$	109	+1.2	[250]
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8.15}$	90	+1.5	[251]
$Nd_{1.3}Sr_{0.5}Ce_{0.2}CuO_4$	24	+3.0	[252]
$Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$	22	0±0.05	[252]
$Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$	31	+0.74	[253]
K_3C_{60}	18	−7	[254]

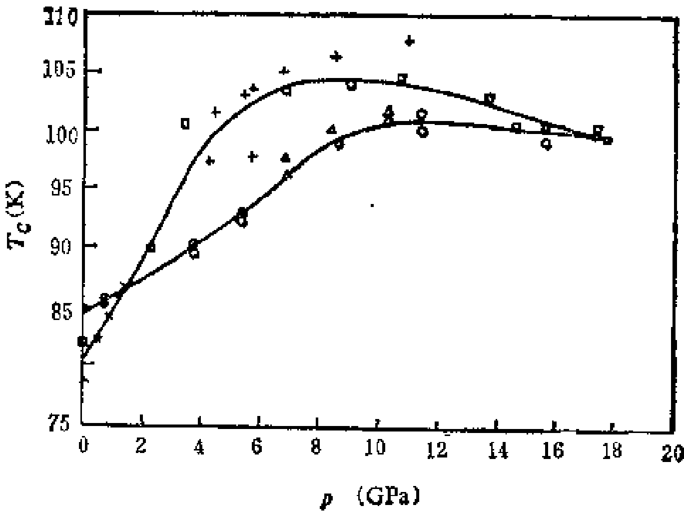


图 7-49 $YBa_2Cu_4O_8$ 的起始超导转变温度随压强的变化(零磁场下)，图中不同实验点的来源见该文献[255a]

高温氧化物超导体的正常态性质自然也会受加压的影响，例如霍尔系数。表 7-9 列出了几种高温超导氧化物材料的霍尔系数随压强的变化率，数据引自文献[256]。这些数据表明，加压使这些材料中的可迁移载流子的浓度增加。

表 7-9

材　料	$\frac{d\ln R_H(T)}{dp}$ (%/GPa)
Y-123	-9.0
Y-124	-7.7
Bi-2212	-10.8
Tl-2201	-8.6

从高压实验工作可以得到高温氧化物超导体的弹性性质方面的数据。例如，体积弹性模量 $B_0 = -V(dp/dV)$，线性压缩系数

$$\beta_i = \frac{1}{g_i(0)} \cdot \frac{g_i(0) - g_i(p)}{p} \tag{7-46}$$

其中 g_i 是在方向 i 上的晶格参数，$g_i(p)$ 表示在 i 轴方向上于压强 p 下的晶格参数。由于加压对高温铜氧化物超导体的超导转变温度有较强的影响，所以大家很关注其弹性性质。在当前（1992 年），各实验集团所测得的数据还很分散。例如 $YBa_2Cu_3O_7$ 的体积弹性模量数值分布在 100 GPa到 200 GPa范围内。造成这一分散性的原因一方面是出于各家实验技术上的差异(含实验样品的差异)，另一方面也由于对高温铜氧化物超导材料这类高度各向异性的材料，目前尚未找出合适的状态方程去处理实验数据。目前所常用的状态方程有 Murnagham 方程[257]，

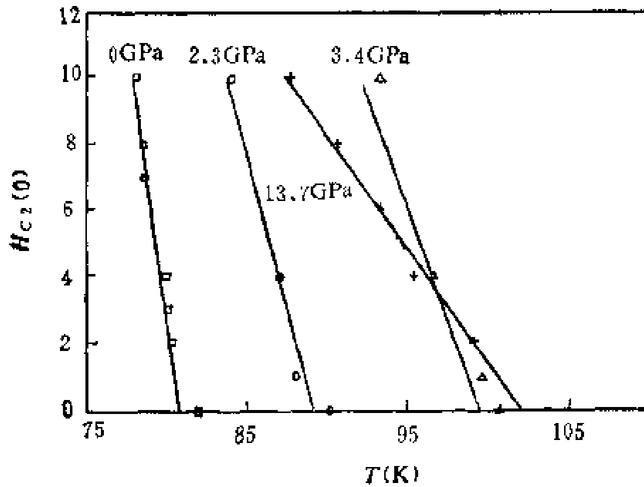


图 7-50　$YBa_2Cu_4O_8$ 的上临界场于四个压强下分别随温度的变化[255a]

$$p(V) = \frac{B_0}{B_0'}\left\{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - 1\right\} \tag{7-47}$$

这里假设了

$$B(p) = B_0 + B'p \tag{7-48}$$

还有 Birch 方程[258]，

$$p(V) = \frac{3}{2}B_0\left\{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{5}{3}}\right\}\left\{1 - \frac{3}{4}(4 - B') \times \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]\right\} \tag{7-49}$$

读者如需查阅 B_0, β_i 数据可以查阅文献[259]。

由于有一派理论认为，高温铜氧化物的超导电性是由磁性引起的，所以对高温铜氧化物超导体在加压时磁性的变化以及它和超导电性变化的关系令人注目。对 La_2CuO_4 的 T_N（奈耳温度）随压强的变化已由电阻率及中子衍射进行了研究，但各家结果尚不一致[260][261]。对 n 型高温氧化物超导体这方面的工作更少[262]。

从理论上研究高温氧化物超导体的 dT_c/dp 是一个重要问题。然而，由于对高温氧化物超导体的超导机制问题尚无定论，所以这方面的研究亦无公认理论。

第八节　有机超导及掺杂 C_{60} 材料

如本章第一节所述，在60年代 Little 和 Ginzburg 分别独立建议过研制一维(链)或二维金属超导体，认为其中某些材料的超导转变温度可比常规三维金属超导体的高，这促进了当时对低维(各向异性)超导材料的研制。1986年 Müller 和 Bednorz 发现的高温铜氧化物超导体是实现高温超导的途径之一，但不会是唯一的。近年来，有机超导材料方面的进展已经提供了另一可能的讯号，目前事态还在初期发展之中。第一个被发现的有机超导体是 Bechgaard 盐，$(TMTSF)_2X$ ($X = PF_6$, ClO_4 等，TMTSF 是 Tetramethyltetra-Selenafulvalene)，其超导转变温度 $T_C \lesssim 1K$[263]。另一类有机金属是 $(BEDT\text{-}TTF)_2X$，缩写为 $(ET)_2X$ (ET表示 Bis (ethylenedithio) tetrathiofulvalene) 于1983年合成，其中的 $(ET)_2ReO_4$ 在约2.5K以下转为超导态[264]。此后陆续发现了更多的有机超导材料，其中超导转变温度较高的有：κ-$(ET)_2Cu(NCS)_2$，超导转变温度为10.4K[265]；κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$[266]，超导转变温度为12.4K；κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$[267]，超导转变温度为12.8K(当压强为0.3 kbar 时)，关于有机超导体的详细情况，读者还可参考总结性文献[268]。

值得引人注意的是，上述最后一个有机超导材料的超导转变温度已达于 $Ba(Pb,Bi)O_3$ 的超导转变温度水平，而 $Ba(Pb,Bi)O_3$ 是促成发现高温氧化物超导体的先导材料之一。大量实验资料的积累还使人们认识到，高温氧化物超导体与上述的有机超导材料在基本特征上有众多相似之处。例如：两者均有低维性、各向异性和载流子浓度低等特点；另外，在高温铜氧化物超导材料中 Cu-O 的相互作用很重要，而在上述有机超导材料中则与此相应的是 (BEDT-TTF)-(BEDT-TTF)[269]。

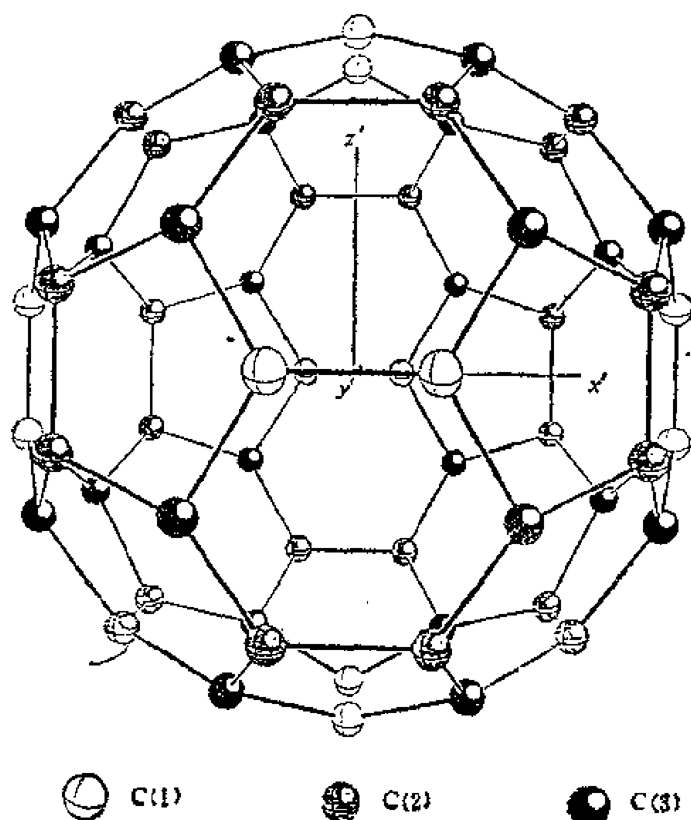


图 7-51　C_{60} 分子的结构，图中还表示了在其 fcc 晶体中不等当的碳原子 C(1)，C(2) 和 C(3)[272]

笼式碳分子 C_{60} 的发现与被分离出来[270-271]开辟了实现三维有机导体的前景，C_{60} 分子之大以及其高度的电子亲合性提供了制成导体的可能性。图7-51是 C_{60} 分子结构，它由60个碳原子构成。整个 C_{60} 分子由20个六边形和12个五边形组成，是一个32面体，它可以从正20面体截去十二个顶点而得到，共有六十个顶点。分子中的 C-C 键有两种。组成五边形的键称为单键，键长 $r_1 = 1.46\,Å$，六边形则由两种键相间组成，除单键外还有双键，键长 $r_2 = 1.40\,Å$ (短键)。每个碳原子与其近邻构成

四个键轨道，由近平面内的 sp^2 杂化构成三个 σ 键，第四个为 π 键。 1985 年莱斯大学的 Smalley 小组发现：通过调节激光脉冲和氦气的气压，能够在激光汽化石墨的质谱中产生 C_{60} 信号。莱斯小组当时设想这种分子的结构是截平的二十面体，形如足球。著名建筑师巴克敏斯特·富勒（Buckminster Fuller）曾大量设计过短程线圆屋顶结构，所以把这种分子命名为 Buckminster fullerene，中文称富勒球或巴基球。经测定晶体 C_{60} 的晶体结构为面心立方结构，晶格常数为 14.198 Å，最近邻的两个分子球心间距为 10.04 Å，笼体直径为 7.1 Å，晶体密度 1.7g/cm³[273]。晶体中 C_{60} 分子之间的结合力很弱，属类范得瓦尔斯力。纯 C_{60} 晶体是半导体，带隙约为 1.7eV[274][275]。面心立方晶胞中有两种晶隙位置，一为四面体间隙位，另一为八面体间隙位；每个 C_{60} 分子平均有三个间隙位。这令人想到首先用碱金属尝试掺杂填充间隙位。

Hebard 等人报导了掺杂钾的结果[276][273a]，他们得到 K_3C_{60} 超导材料，超导转变温度是 19 K。其后报导有 Rb_3C_{60}，超导转变温度 29K[277-278]，$Cs_2Rb_1C_{60}$，超导转变温度为 33K，$Cs_1Rb_2C_{60}$，超导转变温度为 31K[279]。其它掺杂 C_{60} 超导材料可参考文献[280-282]。

表 7-10 列出了 Rb_3C_{60} 及 K_3C_{60} 的一些测量结果[277][283-287]。这只是初步结果，只作参考。

表 7-10

参量	材料	
	Rb_3C_{60}	K_3C_{60}
$T_C(K)$	29.4	19.3
$\left(\frac{dT_C}{dp}\right)_{p=0}\left(\frac{K}{kbar}\right)$	−0.97	−0.78
H_{C_1}(Oe)	260	130
$H_{C_2}(0)$[Tesla]	78	49
$J_C(10^5 A/cm^2)$	15	1.2
ξ_0(Å)	∼20	∼26
λ_L(Å)	∼1680	∼2400
κ	84	92
$\frac{2\Delta}{k_BT_C}$	5.2±0.3	5.3±0.2

目前(1992 年)对掺杂 C_{60} 超导电性的机制尚不清楚。提出了两种可能性，一是用传统的 BCS 超导理论进行计算[272]，另一类是用负 U 中心或双极化子的理论进行解释。文献[272]用 FLMTO (Full-potential Linear Muffin-tin Orbital) 能带计算方法对 C_{60} 晶体电子结构进行计算，结果表明它是半导体，这与实验一致；价带总宽度的计算值为 20.6eV，这与文献[289]的光电发射实验数据 23eV 大体一致。文献[272]对 K_3C_{60} 的计算表明，在 K_3C_{60} 中钾原子几乎是完全电离成为正一价的钾离子(在四面体间隙位处的钾电离程度稍微小些)；C_{60} 掺杂后，来自K的三个电子（K_3C_{60}）占据了导带，导带宽度比掺杂前的宽度变小，所以，钾的作用是增加了电子浓度并使导带宽变小(从而使带的色散减小)。表 7-11 给出了 K_3C_{60} 及 Rb_3C_{60} 在不同原子位上的分波态密度。从表中列出的分波态密度可以看出，掺杂 C_{60} 的载流子主要是 C 2p 电子分波成分。

为探讨以 BCS 超导理论为框架的常规超导理论能否对掺杂 C_{60} 系统的超导电性作出解释，Freeman 等人[272]在刚性离子近似下[290]，利用其能带计算结果，计算了 McMillan 电声耦合参数 λ 以及超导转变温度。按 McMillan 公式有[291]

表 7-11[272]

(态密度单位为 States/Ry·unit Cell))

K_3C_{60}	Ns(E_F)	Np(E_F)	Nd(E_F)	Nf(E_F)
C(1)	0.91	21.48	0.40	0.05
C(2)	1.13	71.43	0.77	0.10
C(3)	3.28	125.76	0.49	0.07
$K(1)_{octa}$	0.00	0.01	0.02	0.00
$K(2)_{tetra}$	0.08	0.11	0.62	0.04
Rb_3C_{60}	Ns(E_F)	Np(E_F)	Nd(E_F)	Nf(E_F)
C(1)	0.44	30.22	0.43	0.05
C(2)	1.31	88.16	0.88	0.11
C(3)	3.12	139.75	0.61	0.09
$Rb(1)_{octa}$	0.00	0.00	0.01	0.00
$Rb(2)_{tetra}$	0.07	0.09	0.65	0.04

$$\lambda = \frac{N(E_F)\langle I^2\rangle}{M\langle\omega^2\rangle} = \frac{\eta}{M\langle\omega^2\rangle} \tag{7-50}$$

其中 $\langle I^2\rangle$ 是电子-离子矩阵元的方均值，M 为离子质量，$\langle\omega^2\rangle^{\frac{1}{2}}$ 为重正化的声子频率，

$$\eta = N(E_F)\langle I^2\rangle \tag{7-51}$$

称 η 为 McMillan-Hopfield 参量，它只与电子系统有关[292]，$\langle I^2\rangle$ 由下式计算[290]

$$\langle I^2\rangle = \sum_l \frac{2l+2}{(2l+1)(2l+3)} I_{l,l+1}^2 f_l f_{l+1} \tag{7-52}$$

其中

$$f_l = \frac{N_l(E_F)}{N(E_F)} \tag{7-53}$$

$N_l(E_F)$ 为在 E_F 能量处 l 分波态密度(参见表 7-11)；$I_{l,l+1}$ 为与 l，$l+1$ 分波有关的电子-离子矩阵元，表 7-12 列出了文献[272]计算的 K_3C_{60} 的 $I_{l,l+1}$。表 7-13 为对 Rb_3C_{60} 的结果，$I_{l,l+1}$ 的单位为 eV/Å。

表 7-12

K_3C_{60}	$I_{0,1}$	$I_{1,2}$	$I_{2,3}$
C(1)	0.8	143.8	0.2
C(2)	0.9	228.7	0.2
C(3)	4.3	253.8	0.1

表 7-13

Rb_3C_{60}	$I_{0,1}$	$I_{1,2}$	$I_{2,3}$
C(1)	0.4	159.3	0.2
C(2)	0.8	234.6	0.2
C(3)	3.0	257.3	0.1

由表 7-12，7-13 可以看到，C2p 和 C3d 态所导致的 $I_{1,2}$ 对 McMillan-Hopfield 参量起主

要作用。

表 7-14

	K_3C_{60}	Rb_3C_{60}
$\eta_{\text{总}}\left(\frac{eV}{Å^2}\right)$	13.12	15.78
$N(E_F)\left(\frac{\text{States}}{\text{Ry}\cdot\text{unit Cell}\cdot\text{Spin}}\right)$	127.0	148.7
λ	0.505	0.607
T_C(K) [计算值]	16.3	30.5
T_C(K) [实验值]	18.0	29.8

表 7-14 列出了文献[272]的主要计算结果。在计算过程中取 $\langle\omega^2\rangle^{\frac{1}{2}} = 1100K$[293]，而 $\Theta_D = 2^{\frac{1}{2}}\langle\omega^2\rangle^{\frac{1}{2}} = 1556K$。从他们所计算的超导转变温度看来，计算值与实验值符合。这一结果支持了这一派观点：掺杂 C_{60} 可用基于电声作用的 BCS 超导微观理论来描述。问题是尚需研究其它超导电性的特征参量。文献[288]也作了与文献[272]的类似计算。

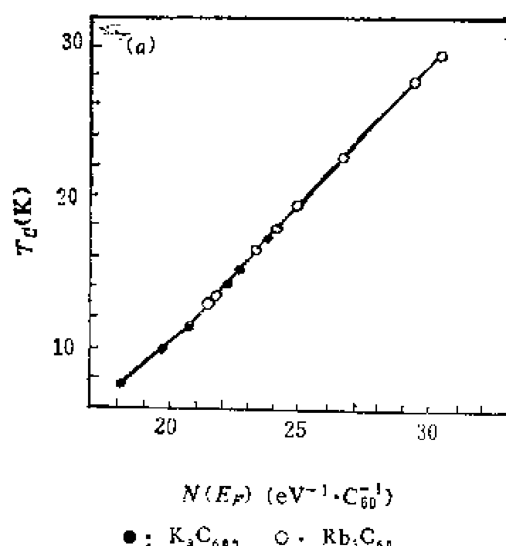


图 7-52 超导转变温度作为 $N(E_F)$ 的函数[293]

在目前，问题并未就此达成共识。除因上述尚未探讨的物理参量外，文献[293]发现：对碱金属掺杂 C_{60} 而言，其超导转变温度(含常压下及加压下)在一相当宽的 T_C 值范围内与 $N(E_F)$ 有统一的线性关系。图 7-52 表示了这一结果。图中的超导转变温度实验数据取自[294]，根据这一发现，作者讨论了掺杂 C_{60} 超导电性的可能机制。作者首先指出，$T_C \propto N(E_F)$ 的结果与 BCS 超导转变温度公式不一致

$$T_C = 1.14\langle\omega\rangle \exp\left(\frac{-1}{N(E_F)V}\right) \tag{7.54}$$

作者认为对掺杂 C_{60} 的超导电性而言，双极化子机制是可能的[293]。文献[295]作了 $T_C - T_F$ 图，T_F 是费米温度。在图中列出了常规低温超导体(如 Sn,Zn,Al,Nb 等)的位置，列出了重费米子超导体(如 UBe_{13},UPt_3) 的位置，还列出了高温氧化物超导体、BEDT 类有机超导体以及 K_3C_{60} 的位置，发现这后三者聚集在一起形成一斜线区，而 Nb,Sn,Zn,Al 则远离这斜线区。这一经验分析暗示 K_3C_{60} 超导电性与高温氧化物超导电性接近，而有异于 BCS 常规超导体。此外，近来发现掺杂 C_{60} 超导体的超导态许多特性偏离 BCS 值，例如磁测量的结果[297]，隧道谱以及没有 NMR 的 Hebel-Slichter 峰[299]等。文献[296]则从理论观点论证在掺杂 C_{60} 超导材料内存在一种有效的、分子内配对的载流子；基于他们的分析，他们认为，可用负关联能 $(-U, U > 0)$ 哈密顿量去描写掺杂 C_{60} 系统的超导电性。从所有这些情况看来，对于掺杂 C_{60} 的超导理论，人们至少要考虑对 BCS 超导理论的推广或修正，而计入载流子局域配对很可能是这种推广中的要害所在[223]。

参 考 文 献

[1] 章立源,超导体,科学出版社(1992)第七章

[2] W. A. Little. Phys. Rev. A, 134(1964), 1416

[3] V. L. Ginzberg. УФН, 101(1970), 185

[4] V. L. Ginzberg. писвма ЖЭТФ, 14(1971), 572

[5] Г. Ф. Жарков. ЖЭТФ, 61(1971), 2123

[6] J. Laidk, A. Bierman. Phys, Lett, 29A(1969) 636

[7] E. Wigner and H. B. Huntington. J. Chem. Physics, 3(1935), 764

[8] T. Schneider. Helv. Phys. Acta, 42(1969), 957

[9] L. G. Caron. Comments on Solid State Phys., V1 No 5/6 (1975), 103

[10] N. W. Ashcroft. Phys. Rev. Lett, 21(1968), 1748. 还可参见[8]

[11] W. B. Hubbard. Space Science Reviews, 14(1973), 599

[12] F. W. Cope. Physical Chem. and Phys., 3(1971), 403; 6(1974), 405

[13] D. C. Johnston, H. Prakash, W. H. Zakariasen and R. Viswanathan. Mater. Res. Bull, 8(1973), 77

[14] A. W. Sleight, J. L. Gillson and P. E. Bierstedt. Solid State Commun., 17(1975), 27

[15] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Z. Physik B, 64(1986), 189

[16] J. G. Bednorz, M. Takashige, K. A. Müller. Europhys Lett, 3(1987), 379.

[17] S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa and S. Tanaka. Appl. Phys. Lett. (Japan), 26(1987), L1

[18] D. Balz and K. Plieth, Z. Electrokem. Ber. bunsenges Phys. Chem., 59(1955), 545

[19] P. Ganguly and C. N. R. Rao. J. of Solid State Chem., 53(1984), 193

[20] Claude Michel B Raveau. Revue de Chimie minerale, 21(1984) 407

[21] 赵忠贤,陈立泉,崔长庚,黄玉珍,刘锦湘,陈赓华,李山林,郭树权,何业冶. 科学通报,32(1987),177

[22] C. Politis et al., Z. Phys. B, 66(1987), 141

[23] S-W. Cheong, J. D. Thompson and Z. Fisk. Physica C, 158(1989), 109

[24] S. Uchida et al., Proc. of Beijing Int. Workshop on HTS. (World Scientific, Singapore, 1987), p. 219

[25] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Ioring, P. H. Hor, R. Z. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu. Phys. Rev. Lett., 58(1987), 908

[26] 赵忠贤等. 科学通报,32(1987),412

[27] 沤庆哲,张文斌,李奇,江启杜,王福仁,顾辉,鲍葭雷,李建中,李传义,吴克,郗小星,张金龙,王守正,韩汝珊,叶志远,陈凯旋,尹道乐. 科学通报,32(1987),495

[28] T. Siegrist et al., Phys. Rev. B, 35(1987), 7137

[29] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost and B. Raveau. Z. Phys. B, 68(1987), 421

[30] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukitomi and T. Asano. Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L209

[31] (a) Z. Z. Sheng and A. M. Hermann. Nature, 332(1988), 138. (b) M. Kikuchi et al., Physica C, 158(1989), 79

[32] R. J. Birgeneau, Am. J. Phys., 58(1990), 28

[33] J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek and S. Rusiecki. Nature, 336(1988), 660; R. J. Cava et al., Nature. 338(1989), 328; D. E. Morris et al., Physica C, 159(1989), 287; P. Bordet et al., Nature, 334(1988), 596

[34] P. Fisher et al., Solid State Commun., 69(1989), 531

[35] T. Miyatake et al., Nature, 341(1989), 41

[36] Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida. Nature, 337(1989), 345; H. Takagi, S. Uchida and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett., 62(1989), 1197

[37] J. T. Markert and M. B. Maple. Solid State Commun., 70(1989), 145; J. T. Markert et al., Physica C, 158(1989), 178

[38] J. Akimitsu, S. Suzuki, M. Watanabe and H. Sawa. Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L1859; E.

Takayama Muromachi et al., ibid L2283
[39] R. J. Cava et al., Nature, 332(1988), 814; L. F. Mattheiss, E. M. Gyorgy and D. W. Johnson Jr., Phys. Rev. B, 37(1988), 3745
[40] D. G. Hinks et al., Appl. Phys. Lett., 54(1989), 1585
[41] B. Dabrowski et al., Proc. of 5th Annual Conf. On Supercond uctivity and Applications (Buffalo, New York, September 24—26, 1991)
[42] 参见 D. M. Pinsberg 主编. Physical Properties of HTS, Vol, II, 124, 581
[43] C. E. Gough et al., Nature, 326(1987), 855; P.L. Gammel et al., Phys. Rev. Lett., 59(1987), 2592
[44] [a], M. Tikigawa et al., Phys. Rev. B, 39(1989), 7371; [b], B. Batlogg, Physica B, 169(1991), 7
[45] J. Niemeyer, M. R. Dietrich, C. Politis. Z. Phys. B, 67(1987), 155
[46] D. R. Harshman et al., Phys. Rev. B, 39(1989), 851
[47] T. A. Friedmann J. P Rice and D. M. Ginsberg. Phys. Rev. B, 39(1989), 4258; V. Pagnon et al., Physica B, 169(1991), 645; 罗小兰等. 低温物理学报,14(1992),224
[48] S. E. Inderhees et al., Phys. Rev. Lett., 60(1988), 1178; ibid. 60(1988), 2445; ibid. 61(1988), 481
[49] 邢定钰,刘楣. 物理学进展,10(1990),470
[50] A. Schilling, F. Hulliger and H. R. Ott. Z. Phys. B, 82(1991), 9
[51] B. Batlogg, R. J. Cava and M. Stavala. Phys. Rev. Lett., 60(1988), 754
[52] K. J. Leary et al., Phys. Rev. Lett., 59(1987), 1236
[53] T. A. Faltens et al., Phys. Rev. Lett., 59(1987), 915.
[54] H. Katayama-Yoshida et al., Jpn. Appl. Phys. 26(1987), L2085
[55] D. E. Morris et al., Phys. Rev. B, 37(1988), 5936
[56] H. Katayama-Yoshida et al., Physica C, 156(1988), 481
[57] D. G. Hinks et al., Nature, 335(1988), 419
[58] S. Kondoh et al., Physica C, 157(1989), 469
[59] J. P. Franck et al., Physica B, 169(1991), 697
[60] M. K. Crawford et al., Phys. Rev. B, 41(1990), 282
[61] 苏希玉,申江,章立源. Phys. Lett. A, 143(1990), 489
[62] 章立源. Solid State Commun., 70(1989), 1065
[63] T. W. Barbee III, M. L. Cohen, L. C. Bourne and A. Zettl. J. Phys. C: Solid State Phys., 21 (1988), 5977
[64] C. C. Tsuei, D. M. Newns, C. C. Chi and P. C. Pattnaik. IBM 1990 年预印本
[65] D. Markowitz and L. P. Kadanoff. Phys. Rev. B1(1963), 563
[66] B. Friedl, C. Thomsen and M. Cardona. Phys. Rev. Lett., 65(1990), 915. 及其所引文献
[67] L. C. Brunel et al., Phys. Rev. Lett., 66(1991), 1346
[68] J. Moreland et al., Phys. Rev. B, 35(1987), 8856; J. S. Tsai et al., Physica C, 157 (1989), 537; M. Gurvitch et al., Phys. Rev. Lett., 63(1989), 1008
[69] R. Koltum et al., PhysicaB, 165 & 166(1990), 1567
[70] A. F. Andreev. JETP, 19(1964), 1228
[71] H. F. C. Hoevers et al., Physica C, 152(1988), 105
[72] S. B. Dierker et al., Phys., Rev. Lett., 50(1983), 853; R. Hackl et al., J. Phys. C, 16(1983), 1729
[73] S. L. Cooper, M. V. Klein, Comments Cond. Mat. Phys., 15(1990), 99
[74] (a) S. L. Cooper et al., Phys. Rev. B, 37(1988), 5920; (b) A. Yamanaka et al., Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L1902; (c) M. C. Krantz et al., Phys. Rev. B, 40(1989), 2635
[75] F. Slakey et al., Phys. Rev. B, 43(1991), 3764 M.Boekholt, M. Hoffman and G. Güntherodt. Physica C, 175(1991), 127
[76] (a) H. Monien and A. Zawadowski. Phys. Rev. Lett., 63(1989), 911; (b) J. C. Phillips, Phys. Rev. B, 40(1989), 7349; (c) M. E. Reeves et al., Phys. Rev. B, 40(1989), 4573; (d) 冷满华,申江,章立源. 低温物理学报,12(1990),14

[77] C. G. Olson et al., Physica C, 162～164(1989), 1697; J. M. Imer et al., Phys. Rev. Lett., 62 (1989), 336; R. Manzke et al., Physica C, 162—164(1989), 1381
[78] J. E. Demuth et al., Phys. Rev. Lett., 64(1990), 603
[79] M. Tanaka et al., Nature, 339(1989), 691
[80] T. Hasegawa et al., Physica B, 165 & 166 (1990), 1563
[81] Chen Zhaojia, Zhao Yong, Yang Hongshun, Chen Zuyao, Zheng Dongnin, Qian Yitai, Wu Baimei, Zhang Qirui. Solid State Commun., 64(1987), 685
[82] Chen Zhaojia, Liu Hongbao, Mao Zhiqiang, Wang Keqin, Zhan Xiaonong and Zhang Yuheng. Physica C, 156(1988), 834
[83] A. Junod et al., Jpn. J. Appl. Phys., 26 Suppl. (1978), 1119
[84] A. Junod et al., Physica B, 165 & 166 (1990), 1335
[85] Yang Hongshun, Zhan Xiaonong, Zhu Changfei, Wang Keqin, Cao Liezhao and Chen Zhaojia. Physica C, 172(1990) 71
[86] B. D. Dunlap et al., Phys. Rev. B, 35(1987), 7210; J. M. Ferreira et al., Phys. Rev. B, 37 (1988), 1580 S. J. Collocott, R. Driver and C. Andrikidis. Physica B, 165 & 166 (1990), 1329
[87] B. Golding et al., Phys. Rev. B, 36(1987), 5606; R. Kuentzler et al., Solid State Commun., 65 (1988), 1529; 冷满华,韦江,章立源文(见文献[76d])
[88] Hassel Ledbetter 1992. 年预印本,$\Theta_D - T_C$ Relat ionship in Oxide Superconductors
[89] Hassel Ledbetter, Ming Lei and Sudook Kim. Phase Transitions, 23(1990), 61
[90] M. Suzuki. Phys. Rev. B, 39(1989), 2312
[91] S. Martin et al., Phys. Rev. Lett., 60(1988), 2194
[92] S. J. Hagen et al., Phys. Rev. B, 43(1991), 13606
[93] C. Uher, S. D. Peacor, A. B. Kaiser. Phys. Rev. B, 43(1991), 7955
[94] (a) P. B. Allen, W. E. Pickett and H. Krakauer. Phys. Rev. B, 37(1988), 7482
(b) H. L. Stormer et al., Phys. Rev. B, 38(1988), 2472
(c) P. W. Anderson and Z. Zou. Phys. Rev. Lett., 60(1988), 132
(d) C. Kallin and A. J. Berlinsky. Phys. Rev. Lett., 60(1988), 2556
[95] (a) Y. Ando et al., Solid State Commun., 70(1989), 303; (b) Chin Lin et al., Physica C, 194 (1992), 66
[96] D. C. Johnston et al., Physica C, 153—155 (1988), 572
[97] N. P. Ong et al., Phys. Rev. B, 35(1987), 8807
[98] Z. Z. Wang et al., Phys. Rev. B, 36(1987), 7222
[99] H. Takagi, S. Uchida and Y. Tokura. Phys. Rev. Lett., 62(1989), 1197
[100] K. Levin, Ju H. Kim, J. P. Lu, Qimiao Si. Physica C, 175(1991) 449
[101] H. Takagi et al., Phys. Rev. B, 40(1989), 2254
[102] T. R. Chien et al., Phys. Rev. B, 43(1991), 6242
[103] J. P. Rice et al., Phys. Rev. B, 44(1991), 10158
[104] L. Forro et al., Phys. Rev. B, 42(1990), 8704
[105] A. P. Mackenzie et al., Phys. Rev. B, 45 (1992), 527
[106] Y. Kubo et al., Phys. Rev. B, 43(1991), 7875
[107] Y. Kubo et al., Phys. Rev. B, 45(1992), 5553
[108] S. J. Hagen, J. L. Peng, Z. Y. Li and R. L. Greene. Phys. Rev. B, 43(1991), 13606
[109] D. Y. Xing, C. S. Ting. Phys. Rev. B, 38(1988), 5134; D. M. Eagles. Solid State Commun., 69(1989), 229; R. S. Markiewicz. Phys. Rev. B, 38(1988), 5010; J. C. Phillips, ibid, 5019
[110] J. Clayhold et al., Phys. Rev. B, 39(1989), 7324
[111] Yasuhiro IYE. Physica B, 163(1990), 63
[112] (a) A. B. Kaiser and C. Uher. in Studies of High Temperature Superconductors Vol 7. edited by A. V. Narlikar (Nova Science Publishers, New York, 1990); (b) J. L. Cohn et al, Phys. Rev. B45(1992) 13140; (c) C. R. Varoy et al, Phys. Rev. B46(1992) 463
[113] M. Sera, S. Shamoto and M. Sato. Solid State Commun. 68(1988), 649
[114] Z. Z. Wang and N. P. Ong. Phys. Rev. B, 38(1988), 7160
[115] M. F. Crommie et al., Phys. Rev. B, 37(1988), 9734

[116] S. Y. Lin et al., Int. J. Mod. Phys. B, 3(1989), 409
[117] R. C. Yu et al., Phys. Rev. B, 37(1988), 7963
[118] L. Forro et al., Solid State Commun., 69(1989), 1097
[119] L. M. León and R. Escudero. Physica B, 165 & 166 (1990), 1211
[120] D. E. Weeks et al., Physica C, 176(1991), 368.
[121] Lin Shu-yuan et al., Physica B, 165 & 166 (1990), 1207
[122] Hong Zhang, Hong Ma, Shaolin Yan, Suichen Liang, Lin Wang, Shousheng Yan. Physica B, 165 & 166 (1990), 1209
[123] X. Q. Xu, S. J. Hagen, W. Jiang, J. L. Peng, Z. Y. Li, R. L. Greene. Phys. Rev. B, 45(1992), 7356
[124] M. Sera, S. Kondoh, M. Sato. Solid State Commun., 68(1988), 647
[125] M. Pekala et al., Phys. Status Solidi B, 155(1989), K123
[126] L. F. Mattheis. Phys. Rev. Lett., 58(1987), 1028
[127] W. Weber. Phys. Rev. Lett., 58(1987), 1371
[128] 尹道乐,韩汝珊,戴远东,张金龙。科学通报, No. 17(1987), 1295
[129] Proceedings of the Argonne Workshop. Fermiology of High-Tc Superconductors, Published in J. Phys. Chem. Solids, 52 No 11/12 (1991), 1313～1602.
[130] J. C. Campuzano et al., Phys. Rev. B, 43(1991), 2788
[131] H. Haghighi et al., Phys. Rev. Lett., 67 (1991), 382
[132] B. O. Wells et al., Phys. Rev. Lett., 65 (1990), 3056
[133] C. M. Varma et al., Phys. Rev. Lett., 63 (1989), 1996
[134] N. Bulut, D. Hone, D. J. Scalapino and N. E. Bickers. Phys. Rev. Lett., 64 (1990), 2723; Phys. Rev. B, 41 (1990), 1797
[135] A. J. Millis, H. Monien and D. Pines. Phys. Rev. B, 42 (1990), 167
[136] J. H. Kim, K. Levin and A, Auerbach. Phys. Rev. B, 39 (1989), 11633
[137] G. Kotliar, P. A. Lee and N. Reed. Physica C, 153—155 (1988), 538
[138] D.M. Neuns, P. Pattnaik, M. Rasolt and D.A. Papaconstantopoulos. Phys. Rev. B, 38(1988),7033
[139] 北京大学物理系. 量子统计物理学(编写组章立源、林宗涵、包科达)§5.5, 北京大学出版社, 1987
[140] J. M. Luttinger. Phys. Rev. 119 (1960), 1153
[141] Philip B. Allen. 1992 年
[142] Colin M. Hurd. The Hall Effect in Metals and Alloys, plenum press, New York-London, 1972, §2.3.
[143] A. Fert and P. M. Levy. Phys. Rev. B, 36 (1987), 1907
[144] A. T. Fiory and G. S. Grader. Phys. Rev B, 38 (1988), 9198
[145] D. Mandrus et al., Nature, 351 (1991), 460
[146] T. Ekino, J. Akimitsu. Phys. Rev. B, 40 (1989), 6902
[147] G. Briceno, A. Zettl. Solid State Commun., 70 (1989), 1055
[148] J. S. Tsai et al., Physica C, 153—155 (1988), 1385
[149] J. R. Kirtley et al., Phys. Rev. B, 35 (1987), 8846
[150] E. Burstein and S. Lindqvist. Tunneling Phenomena in Solids, Plenum, New York, 1969
[151] Charles Kittel. Solid State Physics, John Wiley & Sons, INC, 1976, Fifth Ed. Chap. 16
[152] T. Imai et al., Physica C, 162—164 (1989), 169
[153] R. E. Walstedt et al., Phys. Rev. B, 40 (1989), 2572
[154] H. Alloul, T. Ohno, P. Mendels. Phys. Rev. Lett. 63 (1989), 1700
[155] P. C. Hammel et al., Phys. Rev. Lett., 63 (1989), 1992
[156] 陈长风,章立源, Physica B, 147 (1987), 175
[157] A. Bansil. J. Phys. Chem. Solids, 52 No. 11/12 (1991), 1493
[158] D. G. Lock, V. H. C. Crisp and R. N. West. J. Phys. F, 3(1973), 561
[159] (a). A. Bansil et al., Phys. Rev. Lett., 61 (1988), 2480; (b). Phys. Rev. B, 43 (1991), 3667; (c). Physica C, 172(1990), 175
[160] S. Massida. Physica C, 169 (1990), 137
[161] D. Singh et al., Phys. Rev. B, 42 (1990), 2696

[162] B. Barbiellini et al., Phys Rev. B, 43(1991), 7810
[163] J. C. Campuza no et al., J. Phys. Chem. Solids, 52 No 11/12 (1991), 1411
[164] Elihu Abrahams. J. Phys. Chem. Solids, 52 No. 11/12(1991), 1595
[165] N. Nagaosa and P. A. Lee. Phys. Rev. Lett., 64 (1990), 2450
[166] M. Peter. J. Phys. Chem. Solids, 52 No 11/12 (1991), 1599
[167] P. W. Anderson. Phys. Rev. B, 42 (1990), 2624.
[168] (a) [126]; (b) J. Yu, A. J. Freeman and J. H. Xu. Phys. Rev. Lett., 58 (1987) 1035; (c) W. E. Pickett. Rev. Mod. Phys., 16 (1989), 433
[169] J. F. Annett and R. M. Martin. Phys. Rev. B, 42 (1990), 3929 及其所引文献
[170] Mark S. Hybertsen et al., Phys. Rev. B, 41 (1990), 11068; ibid, 39 (1989), 9028
[171] A. K. McMahan, R. M. Martin and S. Satpathy. Phys. Rev. B, 38 (1989), 6650; ibid, 42(1990), 6268
[172] Han Rushan, C. K. Chew, K. K. Phua, Z. Z. Gan. J. Phys: Condens. Matter, 3 (1991), 8059; Han Rushan C. K. Chew. K. K. Phua, Z. Z. Gan. Phys. Rev. B, 39 (1989), 9200
[173] J. B. Grant and A. K. McMahan. Phys. Rev. Lett., 66 (1991), 488
[174] F. Mila. Phys. Rev. B, 38 (1988), 11358
[175] H. Eskes, L. H. Tjeng and G. A. Sawatzky. Phys. Rev. B, 41 (1990), 288
[176] F. B. Stechel and D. R. Jennison. Phys. Rev. B, 38 (1988), 4632
[177] P. W. Anderson. Science, 235 (1987), 1196
[178] F. C. Zhang and T. M. Rice. Phys. Rev. B, 37 (1988), 3759; ibid, 41 (1990), 7243
[179] P. W. Anderson. Phys. Rev. Lett., 64 (1990), 839
[180] L. B. Ioffe and A. I. Larkin. Phys. Rev. B, 39 (1989), 8988
[181] L. B. Ioffe and P. Wiegman. Phys. Rev. B, 39 (1989), 11663
[182] L. B. Ioffe and G. Kotliar. Phys. Rev. B. 42 (1990) 10348
[183] P. Lee and Nagaosa. Phys Rev. Lett., 64 (1990), 2550; Phys. Rev. B, 43 (1991), 1223, 1234
[184] L. Pauling. Phys. Rev., 54 (1938), 899
[185] P. W. Anderson. Materials Res. Bull, 8 (1973), 153
[186] G. Baskaran, Z. Zhou and P. W. Anderson. Solid State Commun., 63 (1987), 973
[187] Steven A. Kivelson, Daniel S. Rokhsar and James., P. Sethna. Phys. Rev. B, 35 (1987) 8865; P. W.Anderson G. Baskaran, Z Zou, T. Hsu. Phys. Rev. Lett., 58 (1987), 2790
[188] P. W. Anderson. Physica C, 153~155 (1988), 527
[189] J. M. Luttinger, J. Math. Phys., 4 (1963), 1154
[190] D. C. Mattis and E. H. Lieb. J. Math. Phys. 6 (1965), 304
[191] C. N. Yang. Phys. Rev. Lett., 19 (1967), 1312
[192] J. Solyom. Adv. Phys., 28 (1979), 201
[193] H. J. Schulz. Phys. Rev. Lett., 64 (1990), 2831
[194] Yu Lu, ICTP Preprint: IC/91/339. 及其所引文献[20]
[195] K. Levin, Qimiao Si, Yuyao Zha, Ju H. Kim and J. P. Lu, J. Phys. Chem. Solids, 52 No 11/12 (1991), 1337
[196] E. Simanek. Solid State Commun., 32 (1979), 731
[197] C. S. Ting, D. N. Talwarand and K. L. Ngai. Phys. Rev. Lett., 45 (1980), 1213
[198] (a) 章立源. 物理学报,32(1983),1435; 也可见 Chinese Physics (美国物理学会), 4(1984), 318; (b) 汤蕙,章立源。物理学报,34(1985),97;也可见 Chinese Physics, 5 (1985), 606
[199] J. Ranninger and S. Robaszkiewicz. Physica B, 135 (1985), 468
[200] (a) Zhang Li-yuan. Solid State Commun., 62 (1987), 491; (b) Chen Changfeng and Zhang Li-yuan. Physica B, 147 (1987), 175
[201] S. Robaszkiewicz, R. Micnas and J. Ranninger. Phys. Rev. B, 36 (1987), 180
[202] Yu Ya-bin, Zhang Li-yuan, Chen Chang-feng. Physica C, 156 (1988), 566
[203] Y. Bar-Yam. Phys. Rev. B, 43 (1991), 359; ibid. 2601
[204] H. Eschrig and S. L. Drechsler. Physica C, 173 (1991), 80
[205] D. M. Eagles. Solid State Commun., 80 (1991), 823, 831 及其所引文献
[206] Mohit Randeria, Nandini Trivedi, Adriana Moreo and Richard T. Scalettar. Phys. Rev. Lett.,

69(1992), 2001
[207] A. Bianconi et al., Solid State Commun., 63 (1987), 1135
[208] A. Bianconi et al., Phys. Lett., 127 (1988), 285
[209] Y. Ando et al., Solid State Commun., 70 (1989), 303
[210] S. Sugai, Y. Enomoto and T. Murakami. Physica B, 165—166 (1990), 1241
[211] F. Mila, F. C. Zhang and T. M. Rice. Physica C, 153—155 (1988), 1221
[212] L. J. de Jongh. Physica C, 152 (1988), 171
[213] David Emin. in Physics and Materials Science of High Temperature Superconductors, eds R. Kossowsky, N. Raveau and S. Patapis (Kluwer, Deventer, 1992)
[214] J. M. Blatt. Theory of Superconductivity, Academic Press, New York, 1964, 86
[215] R. A. Ogg. Phys. Rev., 69 (1946), 243
[216] 刘兵,章立源. 超导物理学发展简史,陕西科学技术出版社,1988
[217] L. N. Cooper. Phys. Rev., 104 (1956), 1189
[218] Zhang Li-yuan, Zhou Yun-song. Physica C, 198 (1992), 378
[219] W. L. McMillan, Phys. Rev., 175 (1968), 537
[220] 姚承远,章立源. 低温物理学报,11(1989),364
[221] 周云松,章立源. 低温物理学报 14(1992),81
[222] 章立源,周云松,金光海. 物理学报,英文版 3 (1994),843
[223] B. R. Alascio, R. Allub, C. R. Proetto and Ventura. Solid State Commun., 77 (1991), 949
[224] A. Kallio and X. Xiong. Phys. Rev. B, 43 (1991), 5564
[225] B. R. Alascio and C. R. Proetto. Solid State Commun., 75 (1990), 217
[226] C. M. Varma. J. Phys. Chem. Solids, 52 (1991), 1349
[227] S. M. Holden et al., Phys. Rev. Lett., 66 (1991), 821
[228] Y. Kuroda and C. M. Varma. Phys. Rev. B, 42 (1990), 8619
[229] A. Kampf and J. R. Schrieffer. Phys. Rev. B, 41 (1990), 6399; ibid, 42 (1990), 7967
[230] J. R. Schrieffer, X. G. Wen and S. C. Zhang. Physica C, 153～155(1988), 21
[231] L. H. Greene and B. G. Bagley, in Physical Properties of High Temperature Superconductors II. ed by D. M. Ginsberg. World Scientific Press, Singapore, 1990
[232] J. M. Tarascon et al., in Chemistry of High-Temperature Superconductors eds by D.L. Nelson, M. S. Whittingham and T. F. George, American Chemical Society, Washington DC, 1987, 198; J.M. Tarascon et al., in Novel Superconductivity, eds by S.A. Wolf and V. Z. Kresin. Plenum, 1987, 705
[233] R. J. Cava. Int. J. of Mod. Phys. B, 1(1987), 813 R. J. Cava et al., Phys. Rev. B, 36(1987), 5719
[234] T. Siegrist et al., Phys. Rev. B, 36(1987), 8365
[235] R. S. Howland et al., Phys. Rev. B, 39(1989), 9017
[236] G. Rickayzen. Theory of Superconductivity, John Wiley & Sons, Inc. 1965, Chap. 7
[237] Gang Xiao et al., Phys. Rev. B, 42(1990), 8752
[238] J. M. Tarascon et al., Phys. Rev. B, 36(1987), 8393
[239] Gang Xiao et al., Phys. Rev. B, 39(1989), 315
[240] J. M. Tarascon et al., 预印本。Effect of Magnetic vs Non-Magnetic Ion Substitution on T_C in the La-Sr-Cu-O and Nd-Ce-Cu-O Systems
[241] (a) 王怀玉,章立源,刘福绥,王恩哥. 物理学报,40(1991),93; (b) 王承彦, 王怀玉, 章立源. 低温物理学报,13(1991),254;物理学报,40(1991),1862; (c) 周云松, 章立源, 王怀玉. 低温物理学报, 14(1992),247; (d) 高强,周云松,章立源,王怀玉。Physica C, 199(1992), 121; (e) Jiu-yuan Ge, Yun-song Zhou Li-yuan Zhang Hai-yu Wang. Mod, Physics Letters B 7(1993) 471 (f) 郝学军, 章立源,申江. J. Phys. C, 6(1994),7385; (g) 冯小兵等. 物理学报(英)3(1994),190
[242] 张其瑞,张酣,何振辉,许祝安,王劲松,谭明秋,王楠林. 全国高温超导学术讨论会论文集, 1991.10, 合肥),85;张其瑞等. BHTSC (1992)
[243] 胡文英,潘卫,郑庆祺. 全国高温超导学术讨论会论文集,1991.10,合肥,199
[244] J. E. Schirber et al., J. Mater. Res., 2(1987), 421
[245] J. E. Schirber et al., Phys. Rev. B, 35(1987), 8709

[246] B. Bucher et al., Physica C, 157(1989), 478.
[247] M. Kurisu et al., Physica C, 152(1988), 339
[248] J. G. Huber et al., Phys. Rev. B, 41(1990), 8757
[249] C. Meingast et al., Physica C, 173(1991), 309
[250] R. Sieburger et al., High Pressure Research, 3(1990), 117
[251] R. Sieburger, P. Muller, J. S. Schilling. Physica C, 181(1991), 335
[252] C. Murayama et al., Nature, 339(1989), 293
[253] H. Uwe et al., Physica C, 162—164(1989), 743
[254] J. E. Schirber et al., Science, 252(1991), 1829
[255] (a) J. J. Scholtz, E. N. Van Eenige, R. J. Wijngaarden and R. Griessen. Phys. Rev. B, 45 (1992), 3077. (b) Physica C, 198(1992), 231
[256] James S. Schilling and Stefan Klot . The influence of High Pressure on the Superconducting and Normal State Properties of High Temperature Superconductors, To appear in Physical Properties of High Temperature Superconductors, Vol III, ed. by D. M. Ginsberg (World Scientific, Singapore, 1992)
[257] F. D. Murnagham. Proc, Natl. Acad. Sci. U. S., 30(1944), 244
[258] F. Birch. Phys. Rev., 71(1947), 809
[259] W. H. Fietz, H. A. Ludwig, B. P. Wagner, K. Grube, R. Benischke, H. Wühl. Elastic Properties of HTS Derived From High Pressure Experiments, To oppear in the Proceedings of the NATO ARW on Frontiers of High Pressure Research Pingree Park Campus, Colorado State University (July 15~18,1991) ed. by H. D. Hochheimer (Plenum Press N. Y.)
[260] J. Beille et al., Physica C, 157(1989), 446
[261] Susumu Katano et al., J. Phys. Soc. Jpn., 58(1989), 3890
[262] 例如可参见, J. W. Lynn et al., Phys. Rev. B, 40(1989), 5172
[263] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard. J. Phys Lett. (Paris), 41(1980), L. 95
[264] S. S. P. Parkin et al., Phys. Rev. Lett., 50(1983), 270
[265] H. Urayama et al., Chem. Lett., (1988), 55.
[266] A. M. Kini et al., Inorg. Chem., 29(1990), 2555
[267] J. M. Williams et al., Inorg. Chem., 29(1990), 3272
[268] Gunzi Saito et al., Physica B. 169(1991), 372
[269] Richard L. Greene. Proc. of Int. Conf. on Organic Superconductors, Lake Tahoe, California, ed. by W. A. Little, V. Kresin (plenum)
[270] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R.F. Curl, R. E. Smalley. Nature (London), 318 (1985), 162
[271] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman. Nature, 347(1990), 354
[272] D. L. Novikov, V. A. Gubanov and A. J. Freeman. Electronic Structure, Electron-Phonon Interaction and Superconductivity in K_3C_{60}, Rb_3C_{60} and Cs_3C_{60} 1992 年预印本
[273] (a) R. C. Haddon et al., Nature, 350(1991), 320; (b) J. H. Weaver et al., Phys. Rev. Lett. 66(1991), 1741; (c). S. Saito and A. Oshiyama. Phys. Rev. Lett; 66(1991), 2637; (d) P. A. Heiney et al., Phys. Rev. Lett., 66(1991), 2911
[274] R. E. Haufler et al., Chem. Phys. Lett., 179(1991), 449
[275] B. Miller et al., J. Am. Chem. Soc., 113(1991), 6291
[276] A. F. Hebard et al., Nature, 350(1991), 600
[277] K. Holczer et al., Science, 252(1991), 1154.
[278] M. J. Rosseinsky et al., Phys. Rev. Lett., 66(1991), 2830
[279] K. Tanigaki et al., Nature, 352(1991), 222
[280] M. J. Rosseinsky et al., Nature, 356(1992), 416
[281] K. Tanigaki et al., Nature, 356(1992), 419
[282] A. R. Kortan et al., Nature, 355(1992), 529
[283] Zhe Zhang, Chia-chun Chen, C.M. Lieber. Science, 254(1991), 1619
[284] Zhe Zhang et al., Nature, 353(1991), 333
[285] Y. J. Uemura et al., Nature, 352(1991), 605

[286] G. sparn et al., Phys. Rev. Lett., 68(1992), 1228
[287] S.A. FitzGerald et al., Phys. Rev. B, 45(1992), 10165
[288] I. I. Mazin, S. N. Rashkeev, V. P. Antropov, O. Jepsen, A. I. Liechtenstein, O. K. Andersen. Phys, Rev. B45 (1992), 5114
[289] J. H. Weaver et al., Phys. Rev. Lett., 66(1991), 3261
[290] G. D. Gaspari and B. L. Gyorffy. Phys. Rev. Lett., 13 (1972), 801.
[291] W. L. McMillan. Phys. Rev., 167(1968). 331.
[292] J. J. Hopfield. Phys. Rev. 186(1969), 443
[293] Atsushi Oshiyama and Susumu Saito. Solid State Commun., 82(1992), 41
[294] G. Sparn et al., Science, 252(1991), 1829 及其预印本
[295] Y. J. Uemura et al., Nature, 352(1991), 605
[296] G. Baskaran and E. Tosatti. Current Science, 61(1991), 33
[297] O. V. Dolgov and I. I. Mazin. Solid state Commun., 81(1992), 935
[298] Z. Zhang and C. M. Liber. Mod. Phys. Lett., 5(1991), 1905
[299] R. Tycko et al., Phys. Rev. Lett., 68(1992),1912
[300] 章立源,葛久元。物理学报,英文版 4(1995),将发表。

第八章　理想第二类超导体

在 GL 理论的介绍中，我们已有了超导体分类的概念；我们将看到负界面能的第二类超导体还可分为理想第二类超导体和非理想第二类超导体。本章介绍理想第二类超导体，它在磁场中的非线性磁化曲线是可逆的。虽然它在无阻传输电流能力方面没有实用价值，但是它具有负界面能超导体的基本物理特性，便于进行实验和理论研究。

对于理想第二类超导体的研究，丰富了超导电性研究领域，发现和建立了第一类超导体所没有的新的实验现象与物理概念(磁通线和磁通格子)。在此基础上，我们可以比较方便地介绍非理想第二类超导体。

本章首先介绍理想第二类超导体的主要实验结果[1,2]，进而避开用 GL 理论推导的烦杂，在 $\kappa \gg 1$ 的条件下，引进伦敦磁通线模型[3]，最后简述阿布里柯索夫从理论上预言的混合态磁通周期性结构[4]。

第一节　理想第二类超导体的实验研究——混合态及其特征

第一章介绍了超导电性的两个重要效应，其中之一是完全排磁通的迈斯纳效应。现在我们指出，迈斯纳效应以及第一章所提到的实验结果都是针对第一类超导体 ($\kappa < 1/\sqrt{2}$) 而言的。它由迈斯纳态转变为正常态，不存在任何过渡的中间态。对于理想第二类超导体 ($\kappa > 1/\sqrt{2}$)，在退磁因子为零的条件下，由迈斯纳态转变为正常态要经过一个新的超导状态——混合态(又称涡旋态)。在 30 年代，舒布尼可夫 (L. V. Shubnikov) 在超导合金中首次观察到这种状态[5]，直到 50 年代后由于应用研究的推动，第二类超导体的研究方才得到更大的发展。本小节将有关理想第二类超导体的主要实验结果概述如下。

一、非线性的可逆磁化曲线

在研究超导合金的磁化曲线时，往往发现典型的非线性可逆磁化曲线，如图 8-1 所示。实验用样品的退磁因子为零，温度低于临界温度。对比第一类超导体的磁化曲线，我们看到，理想第二类超导体由迈斯纳态转变为正常态要经过一个过渡的中间状态 ($H_{C1}(T) < H < H_{C2}(T)$)，我们称这一状态为**混合态**（或**涡旋态**)。混合态是一种存在**部分磁通穿透的、抗磁性不完全**的超导状态 ($\boldsymbol{B} \neq 0$)。在较长时间内，

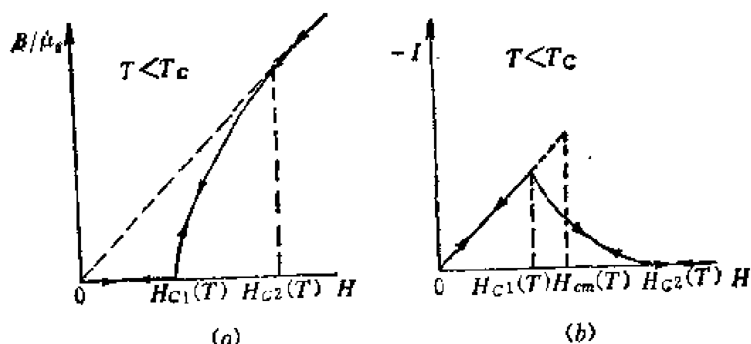


图 8-1　理想第二类超导体的典型磁化曲线

人们猜测这是由于样品中存在杂质而引起的。深入的研究表明，非线性可逆磁化曲线是理想

第二类超导体负界面能性质的反映。

为了研究混合态，我们定义由迈斯纳态转变为混合态的相变点为下临界场，记作 H_{C1}；混合态转变为正常态的相变点为上临界场，记作 H_{C2}。因此以 H_{C2} 为界分为超导相和正常相，这里的超导相包括了迈斯纳态和混合态。我们已知第一类超导体的临界场（H_C）是迈斯纳态转变为正常态的相变点，又是零场下正常态与超导态吉布斯自由能密度之差的量度。对于理想第二类超导体，我们定义热力学临界场 H_{cm}，即

$$g_N(T,P,0)-g_s(T,P,0)=\frac{\mu_0}{2}H_{cm}^2 \tag{8-1}$$

它是理想第二类超导体在零场下正常相与超导相吉布斯自由能密度之差的量度。在本章第三节中将证明

$$\frac{\mu_0}{2}H_{cm}^2=\int_0^{H_{c2}}-\mu_0 I(H)dH \tag{8-2}$$

当 $H=H_{cm}$ 时不存在相变，它仅是理想第二类超导体零场下正常相与超导相吉布斯自由能之差的量度。GL 理论中用到的 H_C，对于第二类超导体应理解为 H_{cm}。

对于理想第二类超导体的上、下临界场，有以下与温度关系的经验公式

$$H_{C1}(T)=H_{C1}(0)\left[1-\left(\frac{T}{T_C}\right)^2\right] \tag{8-3}$$

$$H_{C2}(T)=H_{C2}(0)\left[1-\left(\frac{T}{T_C}\right)^2\right] \tag{8-4}$$

其中 T_C 是零场下的临界温度，$H_{C1}(0)$ 和 $H_{C2}(0)$ 分别为零度K时的下、上临界场。用(8-3)和(8-4)可划出理想第二类超导体的相图，如图 8-2 所示。

由图 8-2 可见，在相图上分为三个状态区域，即正常态、混合态和迈斯纳态。如图所示，固定外磁场 $H=H^*$，沿箭头方向升高温度时，当 $T=T_C'(H^*)$ 时发生迈斯纳态转变为混合态；当 $T=T_C(H^*)$ 时发生混合态转变为正常态，从而失去超导电性。对于第二类超导体的临界温度，应理解为混合态转变为正常态的相变点温度。临界温度和磁场有关，一般表示为 $T_C(H)$，零场下的临界温度简写为 T_C。

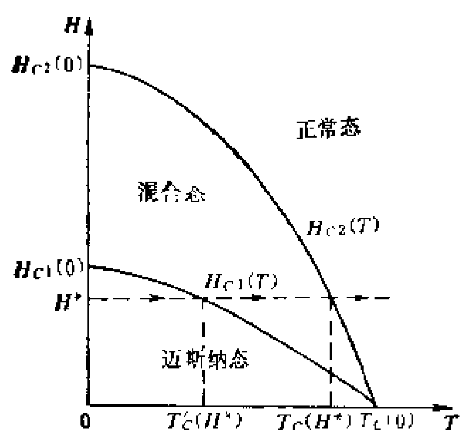


图 8-2 理想第二类超导体的相图

二、GL 参量 κ 和混合态

GL 理论用参量 κ 将超导体分为两类，对于 $\kappa>1/\sqrt{2}$ 的超导体，如超导合金，出现混合态。那么 κ 值在大于 $1/\sqrt{2}$ 范围内变化时，对混合态将产生什么影响？六十年代有人对 Pb-In 超导合金进行了研究[6]，实验发现不同 In 含量(对应不同的 κ 值)样品，在 4.2K 下的上、下临界场值如表 8-1 所示。

从表 8-1 可见，κ 值与上、下临界场有近似关系

$$H_{C1}\propto\frac{1}{\kappa} \tag{8-5}$$

$$H_{C2}\propto\kappa \tag{8-6}$$

表 8-1

In %	κ	H_{C_1} (4.2K) (Gs)	H_{C_2} (4.2K) (Gs)
3.69	1.3	390	970
13.9	3.4	200	2450
31.6	5.5	155	3700

这说明 κ 值越大、从而混合态的磁场范围越宽，样品失去超导电性的上临界场 H_{C2} 越高。

三、相变与比热的变化

对于理想第二类超导体 Nb，实验测得比热和温度的关系如图 8-3 所示[7]。

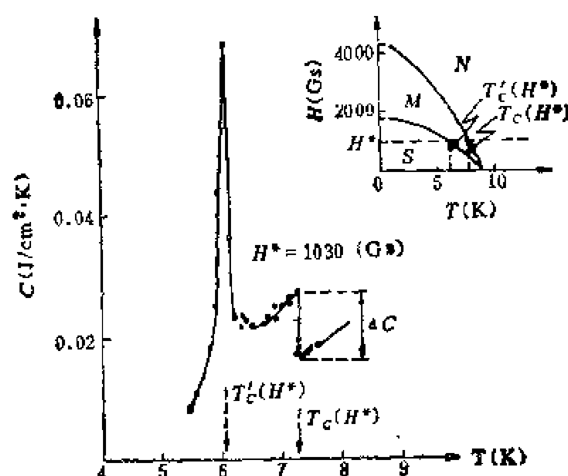


图 8-3　右上角是 Nb 的相图，左下图是 Nb 的比热与温度关系曲线[7]

由图 8-3 可知，当外磁场取确定值 $H=H^*$ 时，在温度 $T=T_c(H^*)$ 时发生混合态转变为正常态，相应比热出现有限大跃变 ΔC；在温度 $T=T_c'(H^*)$ 时发生迈斯纳态转变为混合态，相应出现趋于无限大的比热变化尖峰。在引进伦敦磁通线模型之后，我们将进一步讨论上述相变。

四、混合态直接实验观察结果

理想第二类超导体混合态的磁化曲线是非线性的，如图 8-1(a) 所示，呈现外磁场对第二超导体样品的部类分磁通穿透现象（体内 $\boldsymbol{B}\neq 0<\mu_0\boldsymbol{H}$)。因此，自然会想到外磁场是以何种方式进入体内的？对于理想第二类超导体，宏观量 $\boldsymbol{B}$ 在体内的分布是均匀的，那么从更小的局域来看，磁感应强度分布是否也是均匀的？阿布里柯索夫早在 1957 年就从理论上预见了混合态的周期性磁通结构，直到 1967 年用毕特方法，直接观察到理想第二类超导体的周期性磁通线结构[1]，1971 年用中子衍射方法，测量了一根磁通线的结构细节[2]，从而阿氏理论得到了直接实验观察结果的证实。这里仅介绍上述实验观察结果。

1. 毕特 (Bitter) 方法观察结果

用直径为 4mm、厚为 0.5mm 的 Nb 样品，温度取 1.2K，外磁场在薄柱体样品的轴线方向为 985Gs（样品处于混合态）。在样品端面上沉积极细的(～500Å)铁磁粉末，做成透射

电子显微镜的复形薄膜，进而可在透射电子显微镜下，观察 Nb 样品端面上极细铁磁粉末的分布，如图 8-4 所示。

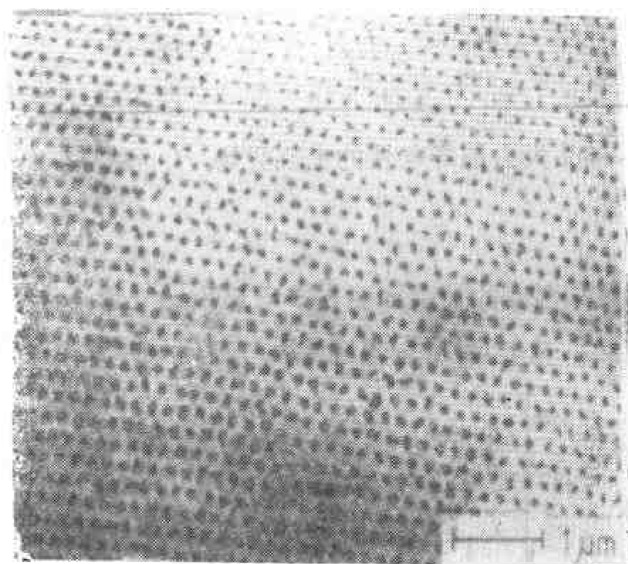


图 8-4　Nb 样品端面上，铁磁粉末聚结点的三方分布[1]

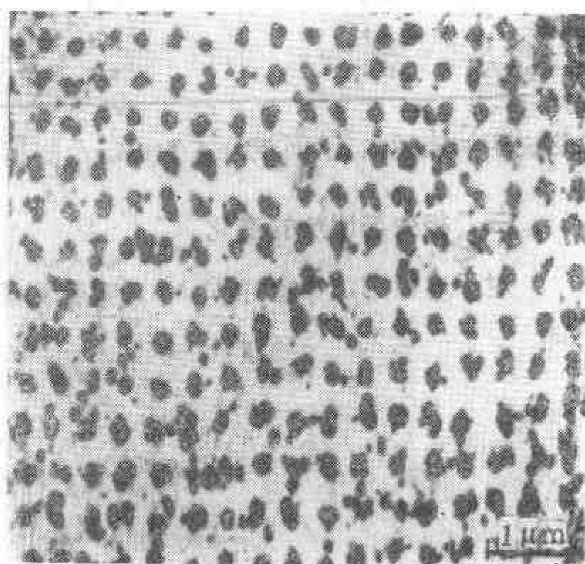


图 8-5　Pb-Tl 样品端面上，铁磁粉末聚结点的四方分布(选自 B. Obst: Phys. Status Solidi (b) 45 (1971) 467)

由图 8-4 可见，在宏观小、微观大（～1000Å）范围内，铁磁粉末的分布是不均匀的。显然，铁磁粉末聚结的黑点位置，表示有局域的磁感应强度(以 $\boldsymbol{b}$ 表示)存在；无铁磁粉末的白区，表示不存在 $\boldsymbol{b}$。聚集的铁磁粉末黑点呈现均匀的三方周期性结构。

用同样的方法，对 Pb-Tl 单晶样品进行观察，发现有铁磁粉末聚结的四方分布，如图 8-5 所示。在 Pb-In，Pb-Bi 合金中，也观察到类似的结果。

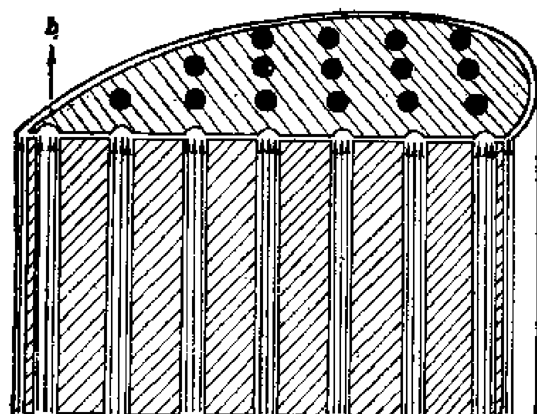


图 8-6　三方磁通格子周期性结构示意图

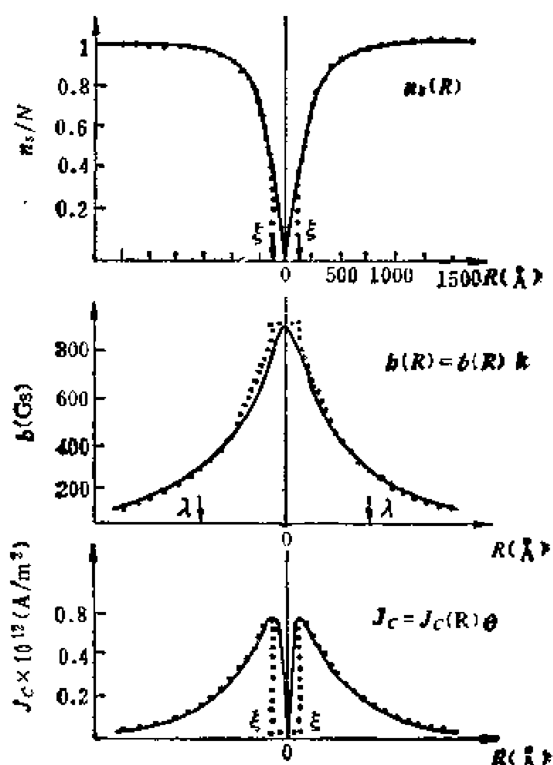


图 8-7　$Nb_{73}Ta_{27}$ 样品，磁通线结构中子衍射结果，其中 λ 和 ξ 是样品的穿透深度和相干长度[10]

对于细长圆柱样品外磁场平行于轴线，在垂直于圆柱轴线的不同截面上，观察到铁磁粉末聚结点的三方或四方分布基本上是相同的。因而，我们可推测：样品处于混合态时，体内存在 $\boldsymbol{b}$ 的区域是一根根直线，如图 8-6 所示。样品端面上的铁磁粉末聚结点仅是这些直线的露头。我们称这些有一定尺度的直线为磁通线(或涡旋线)。

2. 孤立磁通线的中子衍射结果

对于 $Nb_{77}Ta_{23}$ 样品，中子衍射实验得到上述存在 $\boldsymbol{b}$ 的一根直线(磁通线)的结构细节，如图 8-7 所示。

图 8-7 选用柱坐标表示磁通线的结构，z 轴和磁通线轴线重合，图中的 ξ 和 λ 是样品的相干长度和穿透深度。图 8-7 的上图表示 $n_s(R)$，中图表示 $b(R)\boldsymbol{k}$，下图表示在 $\boldsymbol{\theta}$ 方向存在涡旋状超导电流密度 $J_s(R)\boldsymbol{\theta}$。由图可见，$|R|=\xi$ 的范围内，超导电子密度 n_s 迅速下降为零；局域磁感应强度 $\boldsymbol{b}$ 变化缓慢，趋于确定值；涡旋状超导电流密度迅速下降为零。如果将此区域简化为 $n_s=0$，$\boldsymbol{b}=$ 常数，$J_s=0$ 视为正常态区域并称之为正常态芯子，则从 ξ 到 λ 的中空圆筒是正常态与超导态的界面，其中存在如图・点线所示的 $n_s(R)$，$\boldsymbol{b}=b(R)\boldsymbol{k}$，$J_s(R)=J_s(R)\boldsymbol{\theta}$ 分布。我们要着重指出，在此界面内存在环绕正常态芯子作涡旋状流动的超导电流。上述简化分布如图中・点线所示，称为简化的磁通线结构。因此，对于**磁通线**，我们应理解为由**正常态芯子和涡旋状超导电流**所组成(如果强调其涡旋状超导电流方面，又可称为涡旋线)。磁通线携带磁通量子，具有能量、相互作用等等，切不可和电磁学中描述性的磁力线相混淆。

第二节　伦敦磁通线模型[3]

在伦敦理论和皮帕尔德理论的介绍中，我们已看到早期出现的伦敦理论并不适用于早期在纯元素中发现的第一类超导体 ($\kappa<1/\sqrt{2}$)，而适用于第二类超导体 ($\kappa>1/\sqrt{2}$)。我们在 $\kappa\gg1$ 的条件下，改良伦敦方程使之适用于磁通线，从而经过简化推导，得到与 GL 理论基本相同的结果[8]。

一、伦敦磁通线模型

将 $\boldsymbol{B}$ 改写为局域的磁感应强度 $\boldsymbol{b}$，则伦敦方程(3-91)式可写成

$$\boldsymbol{b}+\frac{1}{a}\nabla\times\boldsymbol{J}_s=0 \tag{8-7}$$

其中

$$a=\frac{1}{\mu_0\lambda^2}=\frac{n_s e^{*2}}{m^*}$$

选用柱坐标，z 轴和磁通线轴线重合，$\boldsymbol{b}$ 在 z 方向。显然，伦敦方程不适用于正常态的磁通线芯子区域 ($|R|<\xi$)，仅适用于 $|R|>\xi$ 的区域。对于 $\kappa\gg1$ 的高 GL 参量超导体 ($\lambda\gg\xi$)，正常态芯子相对很小，因此我们利用一个二维的 δ 函数 $\delta_2(R)$ 来体现磁通线正常态芯子的奇异性，即将伦敦方程(8-7)式改良为

$$\boldsymbol{b}+\frac{1}{a}\nabla\times\boldsymbol{J}_s=\phi_0\delta_2(R) \tag{8-8}$$

其中

$$\delta_2(R) = \begin{cases} 0 & |R| > \xi \\ 1 & |R| < \xi \end{cases} \tag{8-9}$$

$\boldsymbol{\phi}_0$ 是磁通线携带的磁通量子。用 $\nabla \times \boldsymbol{b} = \mu_0 \boldsymbol{J}_s$，$\nabla \times \nabla \times \boldsymbol{f} = \nabla(\nabla \cdot \boldsymbol{f}) - \nabla^2 \boldsymbol{f}$ 和 $\nabla \cdot \boldsymbol{b} = 0$，将(8-8)式化为

$$\boldsymbol{b} + \lambda^2 \nabla \times \nabla \times \boldsymbol{b} = \delta_2(R)\boldsymbol{\phi}_0 \tag{8-10}$$

或

$$\boldsymbol{b} - \lambda^2 \nabla^2 \boldsymbol{b} = \delta_2(R)\boldsymbol{\phi}_0 \tag{8-11}$$

我们称上式为**伦敦磁通线模型方程**。

利用 ∇^2 在柱坐标中的表示式，可将(8-11)式表示为

$$b(R) - \frac{\lambda^2}{R}\frac{d}{dR}\left(R\frac{db(R)}{dR}\right) = \delta_2(R)\phi_0 \tag{8-12}$$

由于 $\boldsymbol{b} = \nabla \times \boldsymbol{A}$，$\boldsymbol{b} = b(R)\boldsymbol{k}$，在柱坐标中有

$$b(R) = \frac{1}{R}\frac{d}{dR}[RA(R)] \tag{8-13}$$

将此式代入(8-12)式，并用(8-9)式在 $|R| > \xi$ 范围内积分，则得到

$$\frac{db(R)}{dR} = \frac{1}{\lambda^2}A(R) \tag{8-14}$$

由(8-13)和(8-14)式可得到与 $A(R)$ 有关的方程

$$\frac{d}{dR}\left[\frac{1}{R}\frac{d}{dR}(RA(R))\right] = \frac{1}{\lambda^2}A(R) \tag{8-15}$$

作变换 $R = \lambda x$；$Y(x) = A(\lambda x)$，显而易见，上式可化为一阶虚宗量贝塞耳方程。考虑到孤立简化磁通线的边界条件

$$R \to \infty \quad 时, \quad A(R) = 0$$
$$R \to \xi \quad 时, \quad A(R) = -\phi_0/2\pi R$$

从而得到(8-15)式的解

$$A(R) = -\frac{\phi_0}{2\pi\lambda}K_1\left(\frac{R}{\lambda}\right) \tag{8-16}$$

其中 K_1 是一阶虚宗量贝塞耳函数，且有递推公式

$$\frac{d}{dx}(xK_1(x)) = -xK_0(x) \tag{8-17}$$

$$\frac{d}{dx}K_0(x) = -K_1(x) \tag{8-18}$$

将(8-16)式代入(8-13)式并用(8-17)式，可得到

$$\boldsymbol{b}(R) = \frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2}K_0\left(\frac{R}{\lambda}\right)\boldsymbol{k} \tag{8-19}$$

由 $\boldsymbol{J}_s = \frac{1}{\mu_0}\nabla \times \boldsymbol{b}$，用(8-19)、(8-18)式可得

$$\boldsymbol{J}_s(R) = \frac{\phi_0}{2\pi\mu_0\lambda^3}K_1\left(\frac{R}{\lambda}\right)\boldsymbol{\theta} \tag{8-20}$$

其中 K_0 是零阶虚宗量贝塞耳函数，注意到 K_0，K_1 的奇异性和渐近行为，局域磁感应强度在 z 方向，涡旋电流在 θ 方向，则有

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{b} &= \frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2}\ln\left(\frac{\lambda}{R}\right)\boldsymbol{k} \quad &(8\text{-}21)\\ \boldsymbol{J}_s &= \frac{\phi_0}{2\pi\mu_0\lambda^3}\frac{\lambda}{R}\boldsymbol{\theta} \quad &(8\text{-}22)\end{aligned}\right\}\xi \leqslant R \ll \lambda$$

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{b} &= \frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2}\left(\frac{\pi\lambda}{2R}\right)^{1/2} e^{-\frac{R}{\lambda}}\boldsymbol{k} \quad &(8\text{-}23)\\ \boldsymbol{J}_s &= \frac{\phi_0}{2\pi\mu_0\lambda^3}\left(\frac{\pi\lambda}{2R}\right)^{1/2} e^{-\frac{R}{\lambda}}\boldsymbol{\theta} \quad &(8\text{-}24)\end{aligned}\right\} R \gg \lambda$$

上述结果和 GL 理论推导结果相同。由于伦敦方程是局域的 $\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{J}_s$ 关系方程，因此给不出 n_s 的分布。用 GL 理论可得到 $n_s(R)$[8]。

二、单位长度孤立磁通线的能量

对于孤立磁通线，其能量应包括磁通线芯子能量和芯子之外区域的磁能、涡旋电流动能。在 $\kappa \gg 1$ 的条件下，可略去磁通线芯子的能量，则长度为 L 的磁通线能量可写为

$$E_L = \iiint\limits_{\substack{|R|>\xi\\ Z=L}} \left(\frac{b^2}{2\mu_0} + \frac{1}{2}n_s m^* v_s^2\right) dV \qquad (8\text{-}25)$$

其中第一项为磁能贡献，第二项为涡旋电流的贡献，n_s，m^* 和 $\boldsymbol{v}_s$ 分别为超导电子密度、质量和涡旋电流中的超导电子运动速度。用

$$\boldsymbol{J}_s = n_s e^* \boldsymbol{v}_s = \frac{1}{\mu_0}\nabla \times \boldsymbol{b} \qquad (8\text{-}26)$$

和(8-7)式中的 α 表达式，可将(8-25)式化为

$$E_L = \iiint\limits_{\substack{|R|>\xi\\ Z=L}} \left[\frac{b^2}{2\mu_0} + \frac{\lambda^2}{2\mu_0}(\nabla \times \boldsymbol{b})^2\right] dV \qquad (8\text{-}27)$$

利用矢量公式 $\boldsymbol{f}\cdot\nabla\times\boldsymbol{g} = (\nabla\times\boldsymbol{f})\cdot\boldsymbol{g} - \nabla\cdot(\boldsymbol{f}\times\boldsymbol{g})$ 和奥氏定理，可将上式化为

$$E_L = \iiint\limits_{\substack{|R|>\xi\\ Z=L}} \frac{1}{2\mu_0}\boldsymbol{b}\cdot(\boldsymbol{b} + \lambda^2\nabla\times\nabla\times\boldsymbol{b})dV + \frac{1}{2\mu_0}\oiint \boldsymbol{b}\times(\nabla\times\boldsymbol{b})\cdot d\boldsymbol{\sigma} \qquad (8\text{-}28)$$

利用伦敦磁通线模型方程(8-10)式和(8-9)式，可见上式第一项为零。则有

$$E_L = \frac{\lambda^2}{2\mu_0}\oiint \boldsymbol{b}\times(\nabla\times\boldsymbol{b})\cdot d\boldsymbol{\sigma}$$

或

$$= \frac{\lambda^2}{2}\oiint \boldsymbol{b}\times\boldsymbol{J}_s\cdot d\boldsymbol{\sigma} \qquad (8\text{-}29)$$

设孤立磁通线处于无限大的连续介质中，并仅计算 z 方向上单位长度的磁通线能量 E，则上式面积分应在内径为 2ξ，外径为无穷远，单位长度内，包括上、下底面的封闭筒面上进行。无穷远处，由于 $\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{J}_s$ 为零，所以面积分贡献为零；上、下底面上，由于 $\boldsymbol{b}/\!/d\boldsymbol{\sigma}$ 贡献为零，则单位长度磁通线能量 E 仅剩下在单位长度半径为 ξ 的磁通线芯子表面上的积分，即：

$$\begin{aligned} E &= \frac{\lambda^2}{2\mu_0}\iint\limits_{|R|=\xi} \boldsymbol{b}\times\mu_0\boldsymbol{J}_s\cdot d\boldsymbol{\sigma} = \frac{\lambda^2}{2\mu_0}\iint\limits_{|R|=\xi} \boldsymbol{b}\times(\nabla\times\boldsymbol{b})\cdot d\boldsymbol{\sigma}\\ &= \frac{\lambda^2}{2\mu_0}[b(R)\mu_0 J_s(R)2\pi R]_{R=\xi} \end{aligned} \qquad (8\text{-}30)$$

将(8-21)和(8-22)式的R取为ξ代入上式，得

$$E=\frac{\phi_0}{2\mu_0}b(\xi)$$

或

$$=\frac{1}{4\pi\mu_0}\left(\frac{\phi_0}{\lambda}\right)^2\ln\kappa \tag{8-31}$$

用第六章有关公式(6-40)，(6-51)，(6-36)和(6-108)式，可将上式写为

$$E=\pi\xi^2\mu_0H_{cm}^2\ln\kappa \tag{8-32}$$

上式是忽略正常态磁通线芯子能量的表达式，包括芯子能量的单位磁通线能量表达式为

$$E=\frac{1}{4\pi\mu_0}\left(\frac{\phi_0}{\lambda}\right)^2(\ln\kappa+0.08) \tag{8-33}$$

由此可见，E是磁通量子 ϕ_0 的二次函数，从而一根磁通线携带一个磁通量子在能量稳定上是有利的。

三、磁通线的相互作用和力程

设两根磁通线（$\boldsymbol{b}_1$ 和 $\boldsymbol{b}_2$）同向平行，在柱坐标的 R,θ 平面内表示为图 8-8。

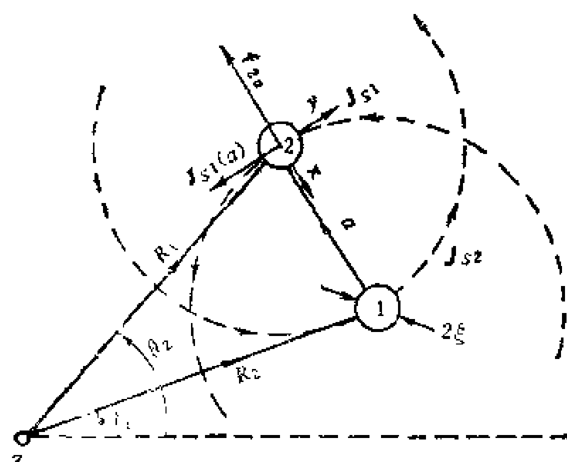


图 8-8　两根同向平行磁通线相互作用示意图

如图所示，两根磁通线的局域磁感应强度分别为 $\boldsymbol{b}_1$ 和 $\boldsymbol{b}_2$，都在 z 方向。其间距为

$$\boldsymbol{a}=\boldsymbol{R}_2-\boldsymbol{R}_1 \tag{8-34}$$

令两根磁通线的局域磁感应强度 $\boldsymbol{b}_1(R)$ 和 $\boldsymbol{b}_2(R)$ 叠加后为 $\boldsymbol{b}(R)$，即

$$\boldsymbol{b}(\boldsymbol{R})=\boldsymbol{b}_1(\boldsymbol{R})+\boldsymbol{b}_2(\boldsymbol{R}) \tag{8-35}$$

我们利用伦敦磁通线模型描述上述两根磁通线的系统时，应注意到存在两根磁通线芯子的奇异性，因此引进两个二维 δ 函数，即

$$\boldsymbol{b}(\boldsymbol{R})+\lambda^2\nabla\times\nabla\times\boldsymbol{b}(\boldsymbol{R})=\boldsymbol{\phi}_0[\delta_2(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}_1)+\delta_2(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}_2)] \tag{8-36}$$

用孤立磁通线能量计算的类似方法，略去两根磁通线芯子能量之后，用(8-36)式化简，得到 z 方向单位长度两根磁通线系统的能量为 $E_{1,2}$，即

$$E_{1,2}=\iint\frac{\lambda^2}{2\mu_0}\boldsymbol{b}\times(\nabla\times\boldsymbol{b})\cdot d\boldsymbol{\sigma} \tag{8-37}$$

上述面积分应在两根磁通线正常态芯子表面(即 $|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}_1|=\xi$，$|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}_2|=\xi$) 上进行，其中 $d\boldsymbol{\sigma}=d\boldsymbol{\sigma}_1+d\boldsymbol{\sigma}_2$。$d\boldsymbol{\sigma}_1$ 和 $d\boldsymbol{\sigma}_2$ 分别是第一根磁通线芯子表面和第二根磁通线芯子表面的面积元，用(8-35)式代(8-37)式展开整理后，得到三部分。

第一部分为

$$\frac{\lambda^2}{2\mu_0}\iint\boldsymbol{b}_1\times(\nabla\times\boldsymbol{b}_1)\cdot d\boldsymbol{\sigma}_1+\frac{\lambda^2}{2\mu_0}\iint\boldsymbol{b}_2\times(\nabla\times\boldsymbol{b}_2)\cdot d\boldsymbol{\sigma}_2$$

由(8-30)式可知，这部分为二倍的单位长度孤立磁通线能量，即为 $2E$。

第二部分为

$$\iint \boldsymbol{b} \times [(\nabla \times \boldsymbol{b}_1) \cdot d\boldsymbol{\sigma}_2 + (\nabla \times \boldsymbol{b}_2) \cdot d\boldsymbol{\sigma}_1]$$

$$= \iint \boldsymbol{b} \times \mu_0 \boldsymbol{J}_{s1} \cdot d\boldsymbol{\sigma}_2 + \iint \boldsymbol{b} \times \mu_0 \boldsymbol{J}_{s2} \cdot d\boldsymbol{\sigma}_1$$

其中第一项是在第二根磁通线芯子表面上的积分，$\boldsymbol{b}$ 取 $\boldsymbol{b}_1$ 和 $\boldsymbol{b}_2$ 在此表面上的叠加值，$\boldsymbol{J}_{s1}$ 取第一根磁通线的涡旋电流密度在第二根磁通线芯子表面上的值，$d\boldsymbol{\sigma}_2$ 是第二根磁通线芯子表面上的法向面积元。由图可见，这一项可以略去。同理可略去第二项。

第三部分为

$$\frac{\lambda^2}{2\mu_0}\left[\iint \boldsymbol{b}_1 \times (\nabla \times \boldsymbol{b}_2) \cdot d\boldsymbol{\sigma}_2 + \iint \boldsymbol{b}_2 \times (\nabla \times \boldsymbol{b}_1) \cdot d\boldsymbol{\sigma}_1\right]$$

$$= \frac{\lambda^2}{\mu_0}\iint \boldsymbol{b}_1 \times (\nabla \times \boldsymbol{b}_2) \cdot d\boldsymbol{\sigma}_2$$

因此，有

$$E_{1,2} = 2E + \frac{\lambda^2}{\mu_0}\iint \boldsymbol{b}_1 \times (\nabla \times \boldsymbol{b}_2) \cdot d\boldsymbol{\sigma}_2$$

由此，我们定义两根间距为 a 的同向平行磁通线之间，单位长度上的相互作用能为

$$u_{1,2} = \frac{\lambda^2}{\mu_0}\iint \boldsymbol{b}_1 \times (\nabla \times \boldsymbol{b}_2) \cdot d\boldsymbol{\sigma}_2$$

$$= \frac{\lambda^2}{\mu_0}\iint \boldsymbol{b}_1 \times \mu_0 \boldsymbol{J}_{s2} \cdot d\boldsymbol{\sigma}_2 \tag{8-38}$$

上述面积分应在第二根磁通线芯子表面上进行，其中 $\boldsymbol{b}_1$ 取 $b(a)\boldsymbol{k}$，$\boldsymbol{J}_{s2}$ 取 $J_s(\xi)\boldsymbol{\theta}$，用(8-19)和(8-22)式，可将上式写成

$$u_{1,2} = \frac{1}{2\pi\mu_0}\left(\frac{\phi_0}{\lambda}\right)^2 K_0\left(\frac{a}{\lambda}\right) = \frac{1}{\mu_0}\phi_0 b(a) \tag{8-39}$$

进而可以写出 a 接近 ξ 或比 λ 大得多时相互作用能的表达式，即

$$u_{1,2} = \frac{1}{2\pi\mu_0}\left(\frac{\phi_0}{\lambda}\right)^2 \ln\left(\frac{\lambda}{a}\right) \qquad \xi \leqslant a \ll \lambda \tag{8-40}$$

$$u_{1,2} = \frac{1}{2\pi\mu_0}\left(\frac{\phi_0}{\lambda}\right)^2 \sqrt{\frac{\pi\lambda}{2a}}\, e^{-\frac{a}{\lambda}} \quad a \gg \lambda \tag{8-41}$$

由上式可以看到，当磁通线之间的距离很大时，$a \gg \lambda$，其相互作用能可以略去，当间距较小时，是存在相互作用能的。

由于正的相互作用能而造成第二根磁通线上受到的排斥力为

$$f_{2a} = -\frac{\partial u_{1,2}}{\partial a} = -\frac{\phi_0}{\mu_0}\frac{\partial b_1(a)}{\partial a} \tag{8-42}$$

第二个等式用到(8-39)式。利用 $J_{s1} = \frac{1}{\mu_0}\nabla \times \boldsymbol{b}_1$，有如图 8-8 所示的第二根磁通线上受到的排斥力

$$f_{2a} = -\phi_0 J_{s1}(a) \tag{8-43}$$

其中 ϕ_0 是第二根磁通线所携带的磁通量子，$J_{s1}(a)$ 是第一根磁通线的涡旋电流密度在第二根磁通线芯子附近的取值。如图所示，$\boldsymbol{\phi}_0$ 在 z 方向，$\boldsymbol{J}_{s1}(a)$ 在 $-y$ 方向，$\boldsymbol{f}_{2a}$ 在 $-x$ 方向，进而我们把(8-43)式写为

$$f_2 = J_{s1}(a) \times \phi_0 \tag{8-44}$$

其中 ϕ_0 是第二根磁通线携带的磁通量子，$J_{s1}(a)$ 是第一根磁通线的涡旋电流密度在第二根磁通线芯子附近的值。进而我们设想，在某一磁通线芯子附近，存在外加的定向传输电流密度 $\boldsymbol{J}$，则该磁通线将受到作用力 $\boldsymbol{f}$ 为

$$\boldsymbol{f} = \boldsymbol{J} \times \boldsymbol{\phi}_0 \tag{8-45}$$

这是单位长度磁通线上所受到的力。在形式上，(8-45)式与劳伦兹力相同，但对磁通线而言，实际上是定向传输电流密度作用在磁通线上的力。磁通线在这种作用力的驱动下，可能发生运动，故此力又称为驱动力。

由(8-40)和(8-41)式可见，存在相互作用能的有效范围是 λ，当距离大于 λ 时相互作用能可以忽略。因此，我们定义磁通线的相互作用力程为 λ。同理，反向平行的磁通线之间，存在负的相互作用能和相互吸引力。

第三节　相 变 问 题

本章第一节从实验角度介绍了理想第二类超导体的相变与比热的变化。本小节用热力学证明(8-2)式后，进一步讨论 $H = H_{C1}(T)$ 和 $H = H_{C2}(T)$ 时存在的相变问题。

一、热力学临界场

对于理想第二类超导体，取磁化微功包括真空磁能的变化，即

$$dW = \boldsymbol{H} \cdot d\boldsymbol{B} \tag{8-46}$$

设相变时，体积压力不变，则有

$$du = TdS + \boldsymbol{H} \cdot d\boldsymbol{B} \tag{8-47}$$

定义吉布斯自由能密度 g 为

$$f = u - TS \tag{8-48}$$

$$g = f - \boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{H} = u - TS - \boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{H} \tag{8-49}$$

当温度恒定，$\boldsymbol{H}$ 与 $\boldsymbol{B}$ 同向，用(8-47)和(8-48)式有

$$df = HdB \tag{8-50}$$

对于各向同性磁介质有

$$\boldsymbol{B} = \mu_0 \mu \boldsymbol{H} \tag{8-51}$$

将上式代入(8-50)式并积分，得到

$$f_H - f_0 = \int_0^B \frac{B}{\mu_0 \mu} dB \tag{8-52}$$

其中 μ 是磁导率。同理可将(8-49)式改写为：

$$g_H = f_H - BH \tag{8-53}$$

将(8-52)和(8-53)式应用于理想第二类超导体的三种状态。

迈斯纳态，由于 $H < H_{C1}, B = 0$，所以显然有

$$g_{SH} = f_{SH} = f_{S0} \tag{8-54}$$

其中下标 S 表示迈斯纳态。

混合态，由于 $H_{C1} < H < H_{C2}$，存在非线性磁化曲线，故有

$$g_{mH}=f_{m0}+\int_0^B \frac{B}{\mu_0\mu}dB-BH \qquad (8\text{-}55)$$

其中下标m表示混合态。

正常态，由于 $H>H_{C2}$，$\mu\cong 1$，所以有

$$g_{NH}=f_{N0}+\frac{1}{2\mu_0}B^2-BH \qquad (8\text{-}56)$$

其中下标N表示正常态。$B=\mu_0H$。用(8-56)式有

$$\frac{\partial g_{NH}}{\partial H}=-\mu_0H$$

用(8-55)式，有

$$\frac{\partial g_{mH}}{\partial H}=-B$$

将上述二式相减并积分，则有

$$(g_{NH}-g_{mH})\Big|_0^{H_{C2}}=\int_0^{H_{C2}}(B-\mu_0H)dH$$

$$=\int_0^{H_{C2}}\mu_0 I dH \qquad (8\text{-}57)$$

上式左侧，取 $H=H_{C2}$ 时，正常态和混合态平衡，有 $g_NH_{C2}=g_mH_{C2}$，取$H=0$时，应取 g_{mH} 为 g_{S0}，从而有

$$g_N(T,0)-g_S(T,0)=\int_0^{H_{C2}}-\mu_0 I dH$$

由此可见，(8-2)式得证。

二、热力学相变问题[8]

首先讨论如图 8-2 所示的 $H=H_{C2}(T)$ 曲线上相变，即有混合态与正常态平衡，则有

$$g_{mH}(T,H_{C2}(T))=g_{NH}(T,H_{C2}(T)) \qquad (8\text{-}58)$$

沿着 $H=H_{C2}(T)$ 曲线，g_{mH} 和 g_{NH} 随温度T的改变也应相等，从而有

$$\left(\frac{\partial g_{mH}}{\partial T}\right)_H+\left(\frac{\partial g_{mH}}{\partial H}\right)_T\frac{dH_{C2}(T)}{dT}$$

$$=\left(\frac{\partial g_{NH}}{\partial T}\right)_H+\left(\frac{\partial g_{NH}}{\partial H}\right)_T\frac{dH_{C2}(T)}{dT} \qquad (8\text{-}59)$$

用熵的热力学定义 $S=-(\partial g/\partial T)_H$，由(8-53)式有 $(\partial g/\partial H)_T=-B$，则上式化为

$$S_m+B_m\frac{dH_{C2}(T)}{dT}=S_N+B_N\frac{dH_{C2}(T)}{dT} \qquad (8\text{-}60)$$

由图 8-1 可知，$H=H_{C2}(T)$ 时，B 是连续的，即 $B_m=B_N$，从而由 (8-60) 式得知此时有 $S_m=S_N$，因此相变潜热为零 ($q=T(S_N-S_m)$)。

下面讨论相变时比热的变化。在恒定外磁场时有比热定义

$$c=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H \qquad (8\text{-}61)$$

沿着 $H=H_{C2}(T)$ 曲线，S_m 和 S_N 随温度T的改变也应相等，故有

$$\left(\frac{\partial S_N}{\partial T}\right)_H+\left(\frac{\partial S_N}{\partial H}\right)_T\frac{dH_{C2}(T)}{dT}=\left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_H+\left(\frac{\partial S_m}{\partial H}\right)_T\frac{dH_{C2}(T)}{dT} \qquad (8\text{-}62)$$

用(8-61)和(8-62)式，有

$$c_N - c_m = T\,\frac{dH_{C2}(T)}{dT}\left[\left(\frac{\partial S_m}{\partial H}\right)_T - \left(\frac{\partial S_N}{\partial H}\right)_T\right] \tag{8-63}$$

用
$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T\left(\frac{\partial B}{\partial H}\right)_T;\quad \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = -\frac{\partial^2 g}{\partial B\partial T} = -\frac{\partial H}{\partial T};$$

$$\frac{dH_{C2}(T)}{dT} = \frac{\partial H}{\partial T} + \left(\frac{\partial H}{\partial B}\right)_T\frac{dB_{C2}(T)}{dT}$$

可得到

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = -\left(\frac{\partial B}{\partial H}\right)_T\frac{dH_{C2}(T)}{dT} + \frac{dB_{C2}(T)}{dT} \tag{8-64}$$

将(8-64)式用于(8-63)式，得到

$$c_m - c_N = T\left(\frac{dH_{C2}(T)}{dT}\right)^2\left[\left(\frac{\partial B_m}{\partial H}\right)_T - \left(\frac{\partial B_N}{\partial H}\right)_T\right] \tag{8-65}$$

(8-65)式将比热变化 ΔC 与图 8-1 磁化曲线、图 8-2 理想第二类超导体相图联系起来。对于图 8-3 中 $T = T_C(H^*)$ 时的比热有限变化 ΔC，对应于图 8-1 和图 8-2 上的 $T = T_C(H^*)$，$H^* = H_{C2}(T)$。由 $B = \mu_0\mu H$，正常态的磁导率 $\mu_N = 1$，则有 $(\partial B_N/\partial H)_T = \mu_0$；由图 8-3 可见接近 $H_{C2}(T)$ 处的混合态，$(\partial B_m/\partial H)_T > \mu_0$，因此出现有限大的比热变化 Δc，即有

$$\Delta c = (c_m - c_N) \propto (\mu_m - \mu_N) \tag{8-66}$$

在 $H_{C2}(T)$ 上发生的有限比热跃变，说明接近 $H_{C2}(T)$ 处混合态的磁导率大于正常态的磁导率，即有 $\mu_m > \mu_N$。

同理可以求出，$H = H_{C1}(T)$ 曲线上，迈斯纳态相变到混合态时比热的变化，即

$$c_m - c_s = T\left(\frac{dH_{C1}(T)}{dT}\right)^2\left[\left(\frac{\partial B_m}{\partial H}\right)_T - \left(\frac{\partial B_s}{\partial H}\right)_T\right] \tag{8-67}$$

$(\partial B_s/\partial H)_T = 0$，同上讨论在 $H_{C1}(T)$ 上的比热趋于无限大的变化，说明接近 $H_{C1}(T)$ 的混合态具有无限大的磁导率，即

$$\Delta c' \propto \mu'_m (= (\partial B_m/\partial H)_T) \to \infty$$

从物理意义上分析，为什么混合态的初始阶段具有无限大的磁导率？这个问题留待下一节说明。

第四节　混合态的初始阶段

我们将比较接近 $H_{C1}(T)$ 的混合态，称为混合态的初始阶段。这里有几点待进一步讨论。

其一，迈斯纳态转变为混合态的相变点，从磁通线概念角度，对它应作何种理解？

其二，非常接近 H_{C1} 时，混合态磁导率趋于无限大的物理原由是什么？

其三，能否得到理论 $B(H)$ 表达式与实验测得的非线性可逆磁化曲线相一致的结果？

我们将看到，伦敦磁通线模型适用于混合态的初期阶段，在引进宏观量 $\boldsymbol{B}$ 和局域量 $\boldsymbol{b}$ 的关系之后，对上述几点都可以进行讨论。

一、局域量与宏观量的关系

为了方便，我们选取厚度为 $d(\gg \lambda)$ 的无限大平板样品，外磁场平行于板面在 z 方向，如图 8-9 所示。其中上图是第一类超导体的迈斯纳态，当外磁场 $H=H^*$ 时，磁场仅穿透表面层 λ，体内 $B=0$ 不存在磁通线；下图为理想第二类超导体，当外磁场 $H=H^*$ 时，处于混合态，体内宏观量 $B^* \neq 0 < \mu_0 H^*$，存在磁通线有局域量 $b(x)$。

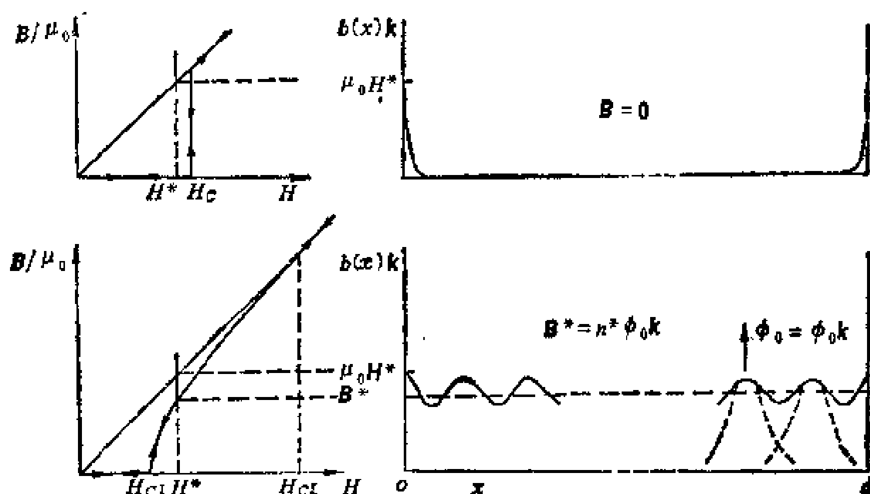


图 8-9　宏观量 B 和局域量 b 关系示意图

我们建立宏观量与局域量的关系为

$$B = \langle b(x) \rangle = n\phi_0 k \tag{8-68}$$

其中 n 为磁通线密度（单位面积上磁通线的数目），ϕ_0 为磁通量子。第一个等号表示宏观量是局域量的平均值，第二个等号是针对理想第二类超导体磁通线格子分布均匀和上述对样品的简化而写出的。由此可见，外磁场 H 升高使得混合态中宏观磁感应强度 B 的增加过程，从局域来看，它伴随着体内磁通线密度 n 的增加。设三方和四方磁通线格子的周期长度（格子常数）为 $a_\triangle$ 和 $a_\square$，如图 8-10 所示。

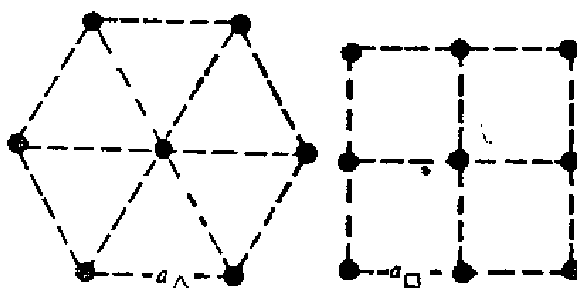


图 8-10　磁通格子与格子常数示意图

对于三方磁通线格子近邻数 $z_\triangle = 6$，四方格子近邻数 $z_\square = 4$。经简单计算可知

$$a_\triangle = C_\triangle (\phi_0 / B)^{1/2} \tag{8-69}$$

其中 $C_\triangle = (4/3)^{1/4}$

$$a_\square = C_\square (\phi_0 / B)^{1/2} \tag{8-70}$$

其中 $C_\square = 1$。由此可见，宏观量 B 增加对应于磁通线密度增加，从而磁通格子常数减小，即磁通线变密。

二、H_{C_1} 与外磁场 H 非常接近 H_{C_1} 时的混合态

设不出现磁通线时系统的自由能密度为 f_{sH}，出现磁通线密度 n 时系统的自由能密度为 f_{mH}，磁通线的相互作用能为 u_{ij}（表示单位体积中第 i 根磁通线与第 j 根磁通线之间的相互作用能），单位长度磁通线的能量为 E，则 f_{mH} 可写为如下形式

$$f_{mH}=f_{SH}+nE+\sum_{i\neq j}u_{ij} \tag{8-71}$$

对于 H_{C_1} 和外磁场非常接近 H_{C_1} 的情况，磁通线密度很低，即可认为格子常数 $a\gg\lambda$，从而相互作用能求和项可以略去，有

$$f_{mH}=f_{SH}+nE \tag{8-72}$$

由(8-53)式有

$$g_{mH}=f_{SH}+nE-BH \tag{8-73}$$

当 $H=H_{C_1}$ 时，迈斯纳态和混合态平衡，有

$$g_{mH_{C_1}}=g_{SH_{C_1}}=f_{SH_{C_1}}=f_{S0} \tag{8-74}$$

g 与 f 之间的等式用到(8-54)式。从而可得

$$nE=BH_{C_1} \tag{8-75}$$

用(8-68)式，进而将 H_{C_1} 表示为

$$H_{C_1}=E/\phi_0$$

设单位体积中出现一根磁通线，$n=1$，则有 $B=\phi_0$，用(8-73)式并考虑到 $H=H_{C_1}$ 时两相平衡，则可得到与(8-75)式相同的结果。因此，迈斯纳态转变为混合态的相变点 H_{C_1}，从局域看，它是单位体积中出现一根磁通线对应的外磁场。用 E 的表达式(8-31)可将 H_{C_1} 表示为

$$H_{C_1}=\frac{1}{4\pi\mu_0}\frac{\phi_0}{\lambda^2}\ln\kappa \tag{8-76}$$

用第六章(6-65)式化简上式为

$$\frac{H_{C_1}}{H_{cm}}=\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\kappa}\ln\kappa \tag{8-77}$$

这一结果与第一节中实验得到的定性关系(8-5)式是一致的。

当外磁场 H 比 H_{C_1} 稍稍大一点时，此时磁通线格子常数 a 远很大于 λ，从力程角度考虑，磁通线进入体内不受相互作用力的作用。如果样品内不存在其它作用力阻止磁通线运动，则携带磁通量子的磁通线将不受阻力地进入体内，从而在导磁方面呈现无限大的磁导率。

三、混合态初始阶段的磁化曲线

当磁通格子常数 a 由很大变到接近 λ 时，从磁通线的相互作用能考虑，只需要计算磁通线的近邻相互作用，次近邻等相互作用可以略去。因而(8-71)式简化为

$$f_{mH}=f_{SH}+nE+\frac{z}{2}nu(a)$$

其中 z 是近邻数，$u(a)$ 是相距为 a 的单位长度磁通线相互作用能。我们选用无磁通线时的自由能密度为零点，将自由能密度表示为 f，即

$$f=f_{mH}-f_{SH}=nE+\frac{z}{2}nu(a) \tag{8-78}$$

用(8-53)，(8-76)，(8-41)和(8-68)式，进而可得

$$g=B\left[(H_{C_1}-H)+\frac{z\phi_0}{4\pi\mu_0\lambda^2}\sqrt{\frac{\pi\lambda}{2a}}e^{-\frac{a}{\lambda}}\right] \tag{8-79}$$

由 g 取极小值条件，确定平衡状态的 a，注意到 B 是 a 的函数和略去与 $(a/\lambda)^{-1/2}$ 有关的小

量，可以得到

$$H - H_{C1} = \frac{z\phi_0}{8\pi\mu_0\lambda^2}\sqrt{\frac{\pi a}{2\lambda}}\, e^{-\frac{a}{\lambda}} \tag{8-80}$$

或

$$\frac{a}{\lambda} = \ln\frac{z\phi_0}{8\pi\mu_0\lambda^2(H - H_{C1})} + \frac{1}{2}\ln\left(\frac{\pi a}{2\lambda}\right) \tag{8-81}$$

取

$$\frac{a}{\lambda} = \ln\frac{z\phi_0}{8\pi\mu_0\lambda^2(H - H_{C1})} \tag{8-82}$$

代入(8-81)式，可见其中第二项可略去。对于三方磁通线格子有 $z = z_\Delta = 6$ 和

$$B = n\phi_0 = \frac{2}{\sqrt{3}}\frac{\phi_0}{a^2} \tag{8-83}$$

可得到

$$B(H) = \frac{2\phi_0}{\sqrt{3}\lambda^2}\left[\ln\frac{3\phi_0}{4\pi\mu_0\lambda^2(H - H_{C1})}\right]^{-2} \tag{8-84}$$

由此可见，从磁通线概念出发，经热力学分析，得到了理想第二类超导体混合态初始阶段的理论计算表达式。由 $-I = H - B/\mu_0$，$M = VI$，可得到非线性的 $M(H)$ 表达式，从而可与实验结果比较。对于超导合金 $Nb_{75}Ta_{25}$ 样品 ($\kappa = 3.78$、$T_C = 7.10\,K$)，在温度为 3.85K 下，测得的结果如图 8-11 实线所示。图中虚线①部分与 (8-84) 式计算结果符合[9]。对于 $\xi \ll a < \lambda$ 范围，进行更复杂一些的计算可得到

$$H = \frac{B}{\mu_0} + H_{C1}\frac{\ln\left(0.23\,\frac{a}{\xi}\right)}{\ln\left(\frac{\lambda}{\xi}\right)} \tag{8-85}$$

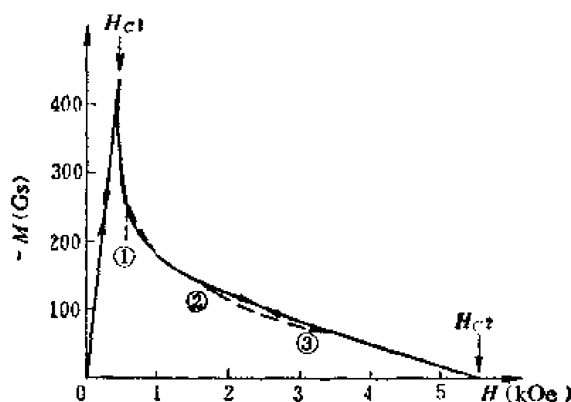


图 8-11 $Nb_{75}Ta_{25}$ 合金的磁化曲线[9]

图中虚线②部分与(8-85)式计算结果符合[9]。

第五节 磁通线与表面的相互作用[3]

在上节的介绍中，我们看到理想第二类超导体混合态的部分磁通穿透现象，是由于外磁场高于 H_{C1} 时磁通线由表面不断进入体内所形成的 ($B = n\phi_0$)。但是在表面穿透层 λ 内，磁通线与样品表面是否存在相互作用？有人曾从理论上预言过这种相互作用[10]，后为实验所证实。

一、磁通线靠近表面时系统的吉布斯自由能

考虑半无限大样品占满 $x > 0$ 空间，如图 8-12 所示，样品表面为 yz 面，在表面穿透层 λ

内，$x=x_L$ 处存在一根磁通线($\boldsymbol{b}=b\boldsymbol{k}$)。外磁场$H$平行于表面，取$z$方向，即 $\boldsymbol{H}=H\boldsymbol{k}$。它在表面穿透层内的局域磁感应强度 $\boldsymbol{b}_1$ 可表示为

$$\boldsymbol{b}_1=\mu_0 He^{-\frac{x}{\lambda}}\boldsymbol{k} \tag{8-86}$$

$x=x_L$ 处磁通线局域磁感应强度 $\boldsymbol{b}_2=b_2\boldsymbol{k}$，叠加后的局域磁感应强度为

$$\boldsymbol{b}=\boldsymbol{b}_1+\boldsymbol{b}_2 \tag{8-87}$$

样品的一侧是真空，则 b 满足边界条件：

$$\boldsymbol{b}|_{x=0}=\mu_0 H\boldsymbol{k} \tag{8-88}$$

$$(\nabla\times\boldsymbol{b})_n|_{x=0}=(\mu_0\boldsymbol{J}_s)_n|_{x=0}=0 \tag{8-89}$$

(8-89)式限制表面法向超导电流为零。设受到表面影响的磁通线局域磁感应强度为

$$\boldsymbol{b}_2=\boldsymbol{b}_{x=x_L}+\boldsymbol{b}_{x=-x_L} \tag{8-90}$$

这表示，将表面影响等效为：以表面为镜面，在 $x=-x_L$ 处出现镜象磁通线(其局域磁感应强度方向在$-z$方向)。如图 8-13 所示，其中实线③表示 b_2。由图 8-12 可以看到，在 $x=0$ 处，$\boldsymbol{J}_s$ 满足边界条件(8-89)，由图 8-13 可以看到，$\boldsymbol{b}$ 在 $x=0$ 处满足边界条件(8-88)。

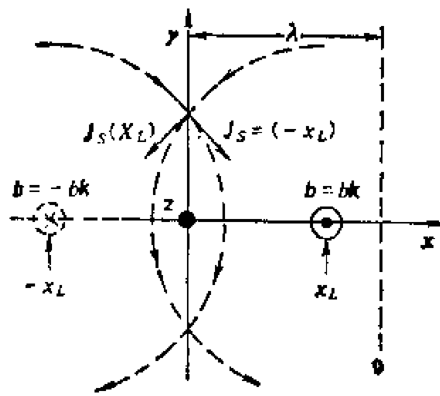


图 8-12　磁通线与表面相互作用示意图之一

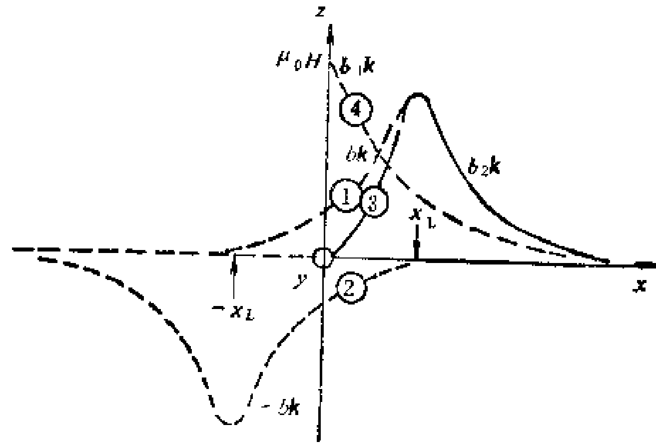


图 8-13　磁通线与表面相互作用示意图之二

在确定了符合边界条件的 b 后，我们用磁通线能量推导方法和(8-53)式，可以写出z方向长度为L的系统的吉布斯自由能为

$$\begin{aligned}G_L&=\iiint\left[\frac{b^2+\lambda^2(\nabla\times\boldsymbol{b})^2}{2\mu_0}-\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{b}\right]dv\\&=\frac{1}{\mu_0}\iiint\left(\frac{\boldsymbol{b}}{2}-\mu_0\boldsymbol{H}\right)\cdot(\boldsymbol{b}+\lambda^2\nabla\times\nabla\times\boldsymbol{b})\,dv\\&\quad+\frac{\lambda^2}{\mu_0}\oiint\left(\frac{\boldsymbol{b}}{2}-\mu_0\boldsymbol{H}\right)\times(\nabla\times\boldsymbol{b})\cdot d\boldsymbol{\sigma}\end{aligned} \tag{8-91}$$

其中第一项，用伦敦磁通线模型方程(8-10)式，且在磁通线正常态芯子之外积分，则结果为零。因此，z方向单位长度内样品的吉布斯自由能为

$$G=\frac{\lambda^2}{\mu_0}\iint\left(\frac{\boldsymbol{b}}{2}-\mu_0\boldsymbol{H}\right)\times(\nabla\times\boldsymbol{b})\cdot d\boldsymbol{\sigma} \tag{8-92}$$

上式积分应在 $x=x_L$ 处磁通线芯子表面和样品表面上进行。

首先计算在磁通线芯子表面上的积分。(8-92)式中 $\nabla \times \boldsymbol{b} = \nabla \times \boldsymbol{b}_1 + \nabla \times \boldsymbol{b}_2$。由图8-13实线③表示$\boldsymbol{b}_2$，长虚线④表示 $\boldsymbol{b}_1$，可知 $x = x_L \pm \xi$ 处(正常态芯子表面上)，$\boldsymbol{b}_1$ 无奇异性，$\nabla \times \boldsymbol{b}_1$ 为有限值；$\boldsymbol{b}_2$ 则有奇异性，以 $\boldsymbol{b}_{x=x_l}$ 在自己芯子表面上表达式近似为代表 $\boldsymbol{b}_2$，则有

$$\nabla \times \boldsymbol{b}_2 = \frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2\xi}\theta \tag{8-93}$$

得到上式时，用到(8-22)式，其中 R 取为 ξ。θ 表示在 xy 平面内绕正常态芯子作涡旋流动。因此，略去 $\nabla \times \boldsymbol{b}_1$，得到(8-92)式在芯子表面的积分为

$$G_{芯} = -\frac{\phi_0}{\mu_0}\left(\frac{b_1(x_L) + b_2(x_L)}{2} - \mu_0 H\right) \tag{8-94}$$

其中因略去小量 ξ，将 x 表式为 x_L。

其次计算在样品表面上的积分，在样品表面上 ($x = 0$)，由图8-13可见 $\boldsymbol{b}_2 = 0$ (这是由边界条件(8-88)式决定的)。同时略去取有限值的 $\nabla \times \boldsymbol{b}_1$，则(8-92)式在样品表面的积分可写为

$$G_{表} = -\frac{\lambda^2}{\mu_0}\iint_{x=0} \frac{\boldsymbol{b}_1}{2} \times (\nabla \times \boldsymbol{b}_2) \cdot d\boldsymbol{\sigma} \tag{8-95}$$

得到上式时还用到在样品表面上有 $\boldsymbol{b} = \mu_0 \boldsymbol{H}$。上式可以改写为

$$G_{表} = -\frac{\lambda^2}{\mu_0}\left[\iint_{\substack{x=0\\x=x_L}} \frac{\boldsymbol{b}_1}{2} \times (\nabla \times \boldsymbol{b}_2) \cdot d\boldsymbol{\sigma} - \iint_{x=x_L} \frac{\boldsymbol{b}_1}{2} \times (\nabla \times \boldsymbol{b}_2) \cdot d\boldsymbol{\sigma}\right]$$

其中 $x = x_L$ 表示对磁通线芯子表面积分，$x = 0$ 表示对样品表面积分。用伦敦磁通线模型方程可以证明上式第一项为零。则 $G_{表}$ 可写为

$$G_{表} = \frac{\lambda^2}{\mu_0}\iint_{x=x_L} \frac{\boldsymbol{b}_1}{2} \times (\nabla \times \boldsymbol{b}_2) \cdot d\boldsymbol{\sigma} \tag{8-96}$$

其中
$$\begin{aligned}|\nabla \times \boldsymbol{b}_2| &= |\nabla \times \boldsymbol{b}_{x=x_L}| - |\nabla \times \boldsymbol{b}_{x=-x_L}| \\ &= \mu_0|(\boldsymbol{J}_s)_{x=x_L}| - \mu_0|(\boldsymbol{J}_s)_{x=-x_L}|\end{aligned}$$

由于 x_L 处的磁通线 $\boldsymbol{b}_{x=x_L}$ 在自己芯子表面上有奇异性，略去上式第二项，则(8-96)式变为

$$G_{表} = \frac{\lambda^2}{\mu_0}\frac{1}{2} b_1(x_L)[\mu_0 J_s(R)2\pi R]_{R=\xi} = \frac{\phi_0}{\mu_0}\frac{b_1(x_L)}{2} \tag{8-97}$$

得第二个等式时，用到(8-22)式。由(8-94)和(8-97)式，可将 z 方向单位长度样品的吉布斯自由能(8-92)式表示为

$$G = \frac{1}{\mu_0}\phi_0 b_1(x_L) + \frac{1}{2\mu_0}\phi_0 b_2(x_L) - \phi_0 H \tag{8-98}$$

其中第二项与磁通线能量表达式(8-31)相似，但是这里的 $b_2 = b|_{x=x_L} + b|_{x=-x_L}$，表面的影响等效于存在镜象的虚拟镜象磁通线，因此这一能量应为 $x = x_L$ 存在磁通线的能量 $E = \phi_0 H_{C1}$ (用(8-76)式)与 $x = x_L$ 处和 $x = -x_L$ 处相距为 $2x_L$ 反向磁通线相互作用能之半 $-\frac{1}{2\mu_0}\phi_0 b(2X_L)$ 之和(用到相互作用能(8-39)式)，即第二项为

$$\phi_0 H_{C1} - \frac{1}{2\mu_0}\phi_0 b(2x_L)$$

因此，有

$$G = \frac{1}{\mu_0}\phi_0 b_t(x_L) - \frac{1}{2\mu_0}\phi_0 b(2x_L) + (H_{c1} - H)\phi_0$$

用(8-86)和(8-19)式将上式表示为

$$G = \phi_0 H e^{-\frac{x_L}{\lambda}} - \frac{1}{4\pi\mu_0}\left(\frac{\phi_0}{\lambda}\right)^2 K_0\left(\frac{2x_L}{\lambda}\right) + (H_{C1} - H)\phi_0 \tag{8-99}$$

由磁通线靠近表面时的吉布斯自由能表达式(8-99)可以看到，当磁通线已进入体内，$x_L \gg \lambda$，G为 $(H_{C1} - H)\phi_0$。

二、表面势垒和允许磁通线进入体内的表面场 H_s

当样品表面穿透层内出现磁通线时，$\xi \leqslant x_L \ll \lambda$，用(8-21)式将(8-99)式改写为

$$G = \phi_0 H e^{-\frac{x_L}{\lambda}} - \frac{1}{4\pi\mu_0}\left(\frac{\phi_0}{\lambda}\right)^2 \ln\left(\frac{\lambda}{2x_L}\right) + (H_{C1} - H)\phi_0 \tag{8-100}$$

其中第一项表示外磁场对磁通线的排斥项，第二项表示表面对磁通线的吸引项。当取 $H = H_{C1}$ 时，磁通线由很远处（$x_L > \lambda$）移向表面（$x_L \sim \xi$）过程中，由于排斥项和吸引项的不同贡献，出现了势垒 ΔG。第一项排斥项与 x_L 和H有关，取势垒位于 $x_L = \xi$，即

$$\frac{\partial}{\partial x_L} G\Big|_{x_L=\xi} = 0 \tag{8-101}$$

则用(8-100)式有

$$\xi = \phi_0/4\pi\mu_0 H\lambda \tag{8-102}$$

得到上式时用到 $\lambda \gg \xi$ 条件。将 $x_L = \xi$ 代入（8-100）式，注意到 $\lambda \gg \xi$，有势垒高度

$$\Delta G = -\left(\frac{1}{4\pi\mu_0}\frac{\phi_0}{\lambda^2}\ln\frac{\lambda}{2\xi}\right)\phi_0 + H_{C1}\phi_0 \tag{8-103}$$

用(8-76)式，并注意到其中 $\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \approx \frac{\lambda}{2\xi}$（$\lambda \gg \xi$），则

$$\Delta G = 0 \tag{8-104}$$

由此定义使表面势垒 ΔG 消失的外场为 H_s，即由(8-102)式定义

$$H_s = \phi_0/4\pi\mu_0\xi\lambda \tag{8-105}$$

用(8-76)式和第六章的(6-63)式将（8-105）式表示为

$$H_s = \frac{\kappa}{\ln\kappa} H_{C1} \tag{8-106}$$

称 H_s 为表面场。H_s 比 H_{C1} 要大 $\kappa/\ln\kappa$ 倍。其示意图如图 8-14。由图 8-14 可见，只有当外磁场 $H > H_s$ 时，磁通线才可能在表面形成并进入体内，从而样品由迈斯纳态转变为混合态。当 $H_s > H^* > H_{C1}$ 时，从热力学角度应发生相变，允许磁通线进入体内，但是由于磁通线受到表面势垒的阻挡而不能进入体内，样品仍

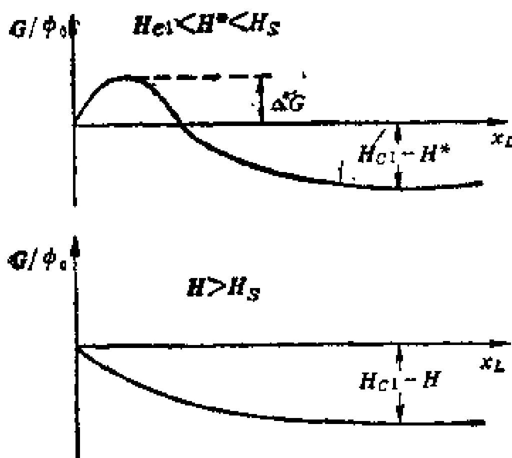


图 8-14　表面势垒示意图

然处于迈斯纳态。这种“过热”的迈斯纳态在铅铊合金和铌样品中都被实验观察到了（要求表面很平整)。

第六节 混合态的最后阶段与表面超导电性

对于理想第二类超导体混合态的末期阶段（$H \leqslant H_{C2}$)，这时体内磁感应强度 $\boldsymbol{B}$ 很大，磁通密度 n 很高，格子常数 a 很小，如图 8-15 所示。

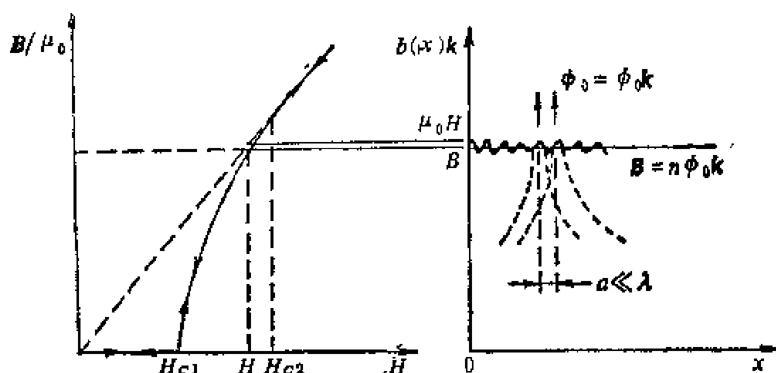


图 8-15 接近 H_{C2} 时磁通密度示意图[7]

由图 8-15 可见，对于 $H \leqslant H_{C2}$ 时的混合态，磁通线芯子占有样品的绝大部分，磁通线芯子部分的结构不能作简化或忽略，因此磁通线伦敦模型不再适用了。如果我们由外磁场 H，从 $H > H_{C2}$ 下降到 $H \leqslant H_{C2}$，正常态转变为混合态考虑。这时开始由正常态进入混合态，体内磁感应强度 $\boldsymbol{B}$ 和外磁场 $\mu_0\boldsymbol{H}$ 几乎相等。在体内开始形成 n_s。我们称这种 n_s 的形成为大块样品内部的超导成核。作出混合态初始阶段和最后阶段的局域磁感应强度 $\boldsymbol{b}$ 和超导电子密度 n_s 分布示意图；如图 8-16 所示。

图 8-16(a) 表示混合态初始阶段，其磁通格子常数 a_1 大，$n_s(|\phi|^2)$ 分布不均；图 8-16(b) 表示混合态的最后阶段，其磁通格子常数 a_2 很小，这时 $n_s(|\phi|^2)$ 很小。因此，对(6-24)式近似略去 $|\phi|^2$，从而得到线性化的 GL1，即

$$\frac{1}{2m^*}(-i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A})^2\phi = -\alpha\phi \tag{8-107}$$

重写边界条件(6-30)式如下

$$\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{J}_s(\boldsymbol{r}) = 0$$

这表明边界条件限制超导电流密度在界面上的法向分量为零，即

$$\boldsymbol{J}_s|_n = 0 \tag{8-108}$$

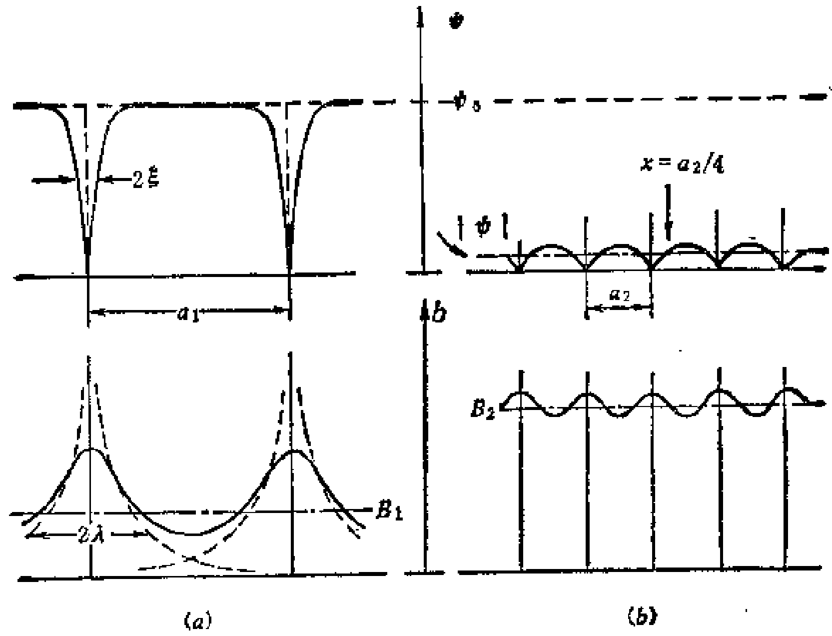
下面求解线性化的 GL1。设样品为无限大超导体。在 GL 理论中有 $\nabla\times\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{b}(\boldsymbol{r})$，对于 H 非常接近 H_{C2} 的情况，由图 8-15 可见，$b(x)$ 基本均匀且趋于 $\mu_0 H$，即有

$$\nabla\times\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) = \mu_0\boldsymbol{H} \tag{8-109}$$

选择伦敦规范，将 A 表示为

$$\boldsymbol{A} = (0, \mu_0 Hx, 0) \tag{8-110}$$

即选择外磁场在 z 方向，进而化(8-107)式为



（a）初始阶段；（b）最后阶段

图 8-16　混合态的 b 和 n_s 分布[9]

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}+\frac{1}{2m^*}\left[-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}-\mu_0 e^* Hx\right]^2\phi-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{\partial^2\phi}{\partial z^2}=-\alpha\phi \qquad (8\text{-}111)$$

设(8-111)式的解为

$$\phi(x,y,z)=e^{ik_y y}e^{ik_z z}f(x) \qquad (8\text{-}112)$$

代回上式，得到 $f(x)$ 满足的方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2f}{dx^2}+\frac{1}{2m^*}[\hbar k_y-\mu_0 e^* Hx]^2 f=\left[-\alpha-\frac{\hbar^2k_z^2}{2m^*}\right]f \qquad (8\text{-}113)$$

其中 k_y 和 k_z 是待定参量。若令

$$x_0=\hbar k_y/\mu_0 e^* H \qquad (8\text{-}114)$$

$$\omega=\mu_0 e^* H/m^* \qquad (8\text{-}115)$$

$$\beta=-\alpha-\frac{\hbar^2k_z^2}{2m^*} \qquad (8\text{-}116)$$

则可将(8-113)式化为以 x_0 为原点的线性谐振子薛定谔方程，即

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2}{dx^2}f+\frac{m^*}{2}\omega^2(x-x_0)^2f=\beta f \qquad (8\text{-}117)$$

其能量本征值为

$$\beta_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad (8\text{-}118)$$

$$-\alpha_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega+\frac{\hbar^2k_z^2}{2m^*} \qquad (8\text{-}119)$$

(8-119)式是由(8-116)式得到的，它表示对于外磁场沿着 z 方向的无限大超导体，其中存在超导电子 ($n_s=|\phi|^2$) 沿着 z 方向恒定运动速度 v_z，其能量为(8-119)式中的第二项；第一项表示在 xy 平面内存在频率为 ω 的圆周运动。我们希望得到 $\phi\neq 0$ 的最高外磁场值 H_{C2}，即令 z 方向无运动，$v_z=0(k_z=0)$；$n=0$ 的基态，从而有

$$-\alpha = \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{8-120}$$

用(8-115)式,可得

$$H_{C2} = \frac{2m^*|\alpha|}{\mu_0 e^*\hbar} \tag{8-121}$$

用第六章有关公式(6-36)、(6-44)、(6-43)和(6-64)可将上式写为

$$\frac{H_{C2}}{H_{Cm}} = \sqrt{2}\,\kappa \tag{8-122}$$

这一结果与第一节中实验得到的定性关系(7-6)是一致的。进而我们求基态所对应的有效波函数,即令

$$k_z = 0 \tag{8-123}$$

$$V(x) = \frac{1}{2}m^*\omega^2(x-x_0)^2 = \frac{(\mu_0 e^* H)^2}{2m^*}(x-x_0)^2 \tag{8-124}$$

其中 $H = H_{C2}$,将(8-116)、(8-123)和(8-124)代入(8-117)式,则有

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2 f}{dx^2} + V(x)f = -\alpha f \tag{8-125}$$

和谐振子讨论类似(见周世勋著《量子力学》§12),基态波函数为

$$f(x) = Ce^{-1/2\alpha(x-x_0)^2} \tag{8-126}$$

其中 $\alpha = m^*\omega/\hbar$。取归一化系数为1,并用(8-115)式(那里的H取为 H_{C2}),(8-121)和第六章ξ的表达式(6-51),则可得到

$$f(x) = e^{-\frac{1}{2}\left[\frac{x-x_0}{\xi}\right]^2} \tag{8-127}$$

将上式代入(8-112),则得到基态有效波函数为

$$\psi(x,y) = e^{ik_y y}e^{-\frac{1}{2}\left[\frac{x-x_0}{\xi}\right]^2} \tag{8-128}$$

其中

$$x_0 = \hbar k_y/\mu_0 e^* H_{C2} \tag{8-129}$$

k_y 是待定参量。由(8-128)式可以看出,对无限大超导体,H在z方向取值为 H_{C2} 时,在 $x = x_0$(取决于 k_y 的选择),垂直于x轴、宽度为ξ的带内首先出现 ψ,即在这一区域内出现 n_s,因此,我们将 H_{C2} 理解为大块样品内的超导成核场。对于 H_{C2} 的表达式(8-122),我们还可以用(6-65)、(6-63)和(6-108)式表示为

$$\mu_0 H_{C2} = \phi_0/2\pi\xi^2 \tag{8-130}$$

其中 ϕ_0 是磁通量子,ξ是相干长度。把宏观量与局域量的关系(8-68)式用于 $H = H_{C2}$,则有

$$B = \mu_0 H_{C2} = n_L\phi_0 \tag{8-131}$$

其中 n_L 是 $H = H_{C2}$ 时的磁通密度,如果将此时非常高的磁通密度情形假设为磁通线芯子(截面为 $\pi\xi^2$)占满样品,则相应磁通密度 $n = 1/\pi\xi^2$,从而有

$$\mu_0 H_{C2} = \phi_0/\pi\xi^2 \tag{8-132}$$

比较(8-130)和(8-132)式,我们可看到,由(8-130)式所定义的 H_{C2} 它所对应的磁通线芯子之间的距离是很小的,因此对于混合态的最后阶段伦敦磁通线模型(忽略磁通线芯子的结构和能量)不再适用。

上面推导样品内部超导成核场 H_{C2} 时,由于我们选择了无限大样品,所以未提及边界条

件问题。如果选择 $\boldsymbol{A}=(0,\mu_0Hx,0)$，即 $\boldsymbol{H}$ 在 z 方向，若选用半无限大样品占满 $z>0$，则 $\boldsymbol{H}$ 垂直于界面记作 $H_\perp$。在上述推导过程中，我们曾令 $v_z=0$，即令界面 xy 上超导电流密度的法向分量为零 $(J_s/_z=n_se^*v_z)$，因此，边界条件(8-108)式自然满足，得到体内超导成核场 H_{C2}。若选用半无限大样品占满 $x>0$，则令 $v_z=0$ 不能满足在界面 yz 上超导电流密度法向分量为零的条件，这时外磁场平行于界面记作 $H_{/\!/}$。对于这种情形，在实验上观察到了"表面超导电性"。

一、表面超导电性实验结果[12]

用中空锡铟超导合金样品，如图 8-17 所示。

图 8-17 (a) 表示样品上绕着探测线圈，$H_{/\!/}$ 和 $H_\perp$ 表示两种不同的外磁场取向。在温度低于临界温度，增加外磁场时，以探测线圈上出现电压 V 确定临界磁场值。对于 $H_{/\!/}$ 和 $H_\perp$ 两种外磁场取向条件，测得的实验结果如图 8-17(b) 所示。同前讨论，取外磁场为 $H_\perp$，则应得到临界磁场为 H_{C2} (约为 300 高斯)；若取外磁场为 $H_{/\!/}$，则存在边界条件问题，实验测得这时的临界磁场约为 500 高斯，该值比 H_{C2} 值大我们称之为 H_{C3}。若令外磁场H和样品的夹角为 θ，则可测得 $H_{C3}(\theta)$，如图 8-18 所示。

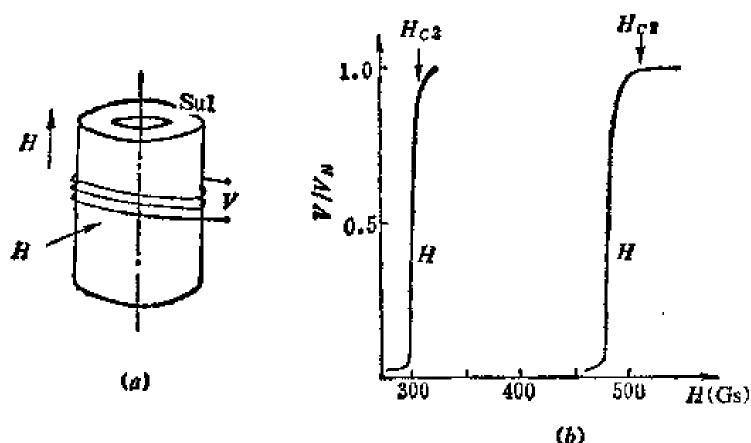


图 8-17　表面超导电性实验及其实验结果[11]

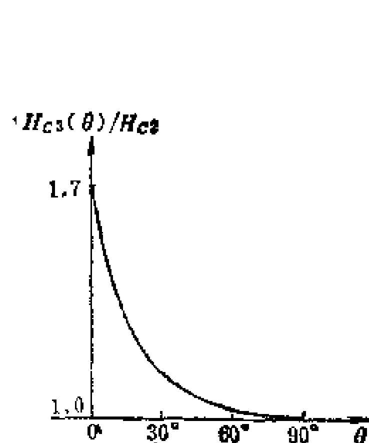


图 8-18　PbBi 合金的临界场与 θ 的关系[11]

由图 8-18 可见，$\theta=90°$ 时，表示外磁场取 $H_\perp$，测得 $H_{C3}(90°)=H_{C2}$，$\theta=0$ 时，表示外磁场取 $H_{/\!/}$，出现最大的表面超导电性，有实验结果

$$H_{C3}\cong 1.7H_{C2} \tag{8-133}$$

二、边界条件与表面超导电性[3]

我们在线性化 GLI 求解 H_{C2} 的基础上，考虑到边界条件，预期能够说明表面超导电性和 H_{C3}。因此，用(8-125)和(8-127)式

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2f}{dx^2}+V(x)f=-\alpha f$$

$$f(x)=e^{-\frac{1}{2}\left[\frac{x-x_0}{\xi}\right]^2}$$

设半无限大样品占满 $x>0$，外磁场在 z 方向，即外磁场H平行于 yz 界面的情形。我们用

GL 理论中边界条件(6-31)式，即

$$n \cdot \nabla n_s(r) = 0$$

在上述半无限大样品条件下，考虑到

$$n_s = |\phi|^2 = |f|^2$$

边界条件式可写为

$$\left.\frac{df}{dx}\right|_{x=0} = 0 \tag{8-134}$$

由于样品占满 $x > 0$ 空间，显然有

$$f = 0,\ 当\ x < 0\ 时$$

设超导形核优先在界面附近发生，即令形核位置为 $x_0 \sim \xi$，则作出(8-124)式和(8-127)式的图形，如图 8-19 所示。

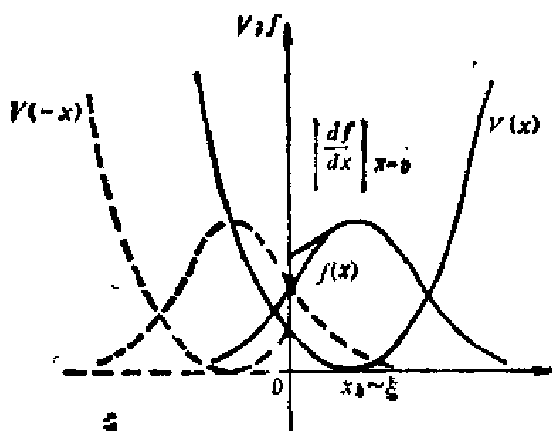


图 8-19　镜面势示意图[9]

由图 8-19 可见，细实线所表示的 $f(x)$ 在 $x = 0$ 处不满足边界条件(8-134)式。为了体现界面的影响，将此影响等效于存在以界面为镜，出现镜面势 $V(-x)$，即将 $V(x)$ 作对称延拓，有

$$\left.\begin{aligned} V(x) &= \frac{(\mu_0 e^* H)^2}{2m^*}(x - x_0)^2 \quad 当\ x > 0 \\ V(-x) &= V(x) \quad\quad 当\ x < 0 \end{aligned}\right\} \tag{8-135}$$

由(8-120)式的基态能量得到 H_{C2} 时，所用的势是 $V(x)$。现在考虑到界面的影响，用的势是(8-135)式，由图可见，此时的势有所降低，因此得到的能量本征值比(8-120)式的 $|\alpha|$ 要小，即此时有

$$|\alpha| = g_0 \frac{\mu_0 e^* \hbar}{2m^*} H_{C3} \tag{8-136}$$

其中 $g_0 < 1$。g_0 的取值和 x_0 所在的位置有关，总可以找到适当的 x_0 所在位置和 g_0 值，使 $f(x)$ 满足边界条件，如图中粗实线所示的 $f(x)$。经计算得到

$$\begin{aligned} g_0 &= 0.59010 \\ x_0 &= 0.59010\xi \end{aligned} \tag{8-137}$$

将(8-137)式的 g_0 代入(8-136)式，并用(8-121)式，可得

表 8-2　表面超导电性实验结果

样　　品	超导体类型	H_{C3}/H_{C2}	H_{C3}/H_C
Pb(15—60%Ti)	II	1.64±0.08	
Pb(4—10%Ti)	II	1.69±0.02	
Pb + 17% In	II	1.96	
Nb + 50% Ta	II	1.71	
Sn + 6% In	II	1.67	
Pb + 1%Ti	I		1.9
Pb + (0.1—5%)Bi	I		1.86

$$H_{C3} = 1.695 H_{C2} \tag{8-138}$$

表 8-2 列出几种超导体的表面超导电性实验结果。

对于表面超导电性实验用样品，要求表面平整光滑。如果在表面上敷一层铜，则边界条件应为(6-32)式，所以 H_{C3} 不同于上述推导结果。如 Pb + 17%In 样品表面敷铜后，实验测得的 H_{C3}/H_{C2} 值降为 1.15。

第七节　混合态的周期性磁通结构与末期阶段的磁化曲线[8],[3]

我们考虑外磁场取 z 方向，其数值 H 比 H_{C2} 稍低一点的情形，如图 8-15 所示，即

$$H = H_{C2} - \Delta H \tag{8-139}$$

其中 $\Delta H \ll H_{C2}$。这时，相应的体内局域磁感应强度在 z 方向，其数值 b 可以表示为在 $\mu_0 H$ 上叠加一个很小的修正量 $b_1(xy)$，即

$$b = \mu_0 H + b_1(xy) \tag{8-140}$$

其中 $b_1 \ll \mu_0 H$。将 $H = H_{C2}$ 时的矢势表示为

$$\boldsymbol{A}_0 = (0, \mu_0 H_{C2} x, 0) \tag{8-141}$$

对于 H 比 H_{C2} 稍低一点的情形，将矢势修正为

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{A}_0 + \boldsymbol{A}_1 = (0, \mu_0 H_{C2} x + A_1(x,y), 0) \tag{8-142}$$

其中

$$\boldsymbol{A}_1 = \mu_0 (H - H_{C2}) x + A_s(x,y) \tag{8-143}$$

从而有

$$\boldsymbol{b}_1(x,y) = \nabla \times \boldsymbol{A}_1 = \mu_0 (H - H_{C2}) + \boldsymbol{b}_s(x,y) \tag{8-144}$$

其中

$$\boldsymbol{b}_s(x,y) = \nabla \times (0, A_s(x,y), 0) \tag{8-145}$$

由此可见，修正量 $\boldsymbol{b}_1$ 来源于 H 稍低于 H_{C2} 与超导电流引起的 $\boldsymbol{b}_s$ 两项贡献。我们预期用 $H = H_{C2}$ 时的结果，在考虑到上述修正的条件下，近似描述 H 稍低于 H_{C2} 的情形。

一、线性化 GL 方程解的周期性

我们已有 $H = H_{C2}$ 线性化 GLI 的特解为

$$\psi(x,y) = e^{ik_y y} e^{-\frac{1}{2}\left[\frac{x - x_n}{\xi}\right]^2}$$

其中

$$x_n = \hbar k_y / \mu_0 e^* H_{C2}$$

在此基础上设法建立具有周期性的通解，令

$$k_y = nq \quad (n = 0, 1, 2,) \tag{8-146}$$

显而易见，$\psi(x,y)$ 在 y 方向出现周期性，其周期长度为

$$\Delta y = 2\pi / q \tag{8-147}$$

从而通解可写为

$$\psi_L(x,y) = \sum_n C_n e^{inqy} e^{-\frac{1}{2}\left[\frac{x - x_n}{\xi}\right]^2} \tag{8-148}$$

其中

$$x_n = n\hbar q / \mu_0 e^* H_{C2} = nq\xi^2 \tag{8-149}$$

第二个等式用到(8-121)和(6-51)式。如果欲使 $\psi_L(x,y)$ 在 x 方向存在某种周期性，则对求和系数 C_n 需要附加周期性条件，即

$$C_{n+\nu} = C_n \tag{8-150}$$

其中 ν 是确定常数(例如取 1 或 2 等)，n 取任意正整数。将(8-150)式用于(8-148)式，并注意到(8-149)式，(6-108)式可得到

$$\psi_L(x + \nu\xi^2 q, y) = e^{i\nu q y}\psi_L(x,y) \tag{8-151}$$

由此可见，ψ_L 在 x 方向出现准周期性，其周期长度为

$$\Delta x = \nu\xi^2 q \tag{8-152}$$

若令 H 稍比 H_{C2} 低一点情形的有效波函数为 $\psi(x,y)$，它可以在 ψ_L 的基础上增加一个很小的修正量 ψ_1 来表示，即

$$\psi(x,y) = \psi_L(x,y) + \psi_1 = (1+\varepsilon)\psi_L \tag{8-153}$$

其中 $\varepsilon \ll 1$。

我们考虑用 $\psi_L(x,y)$ 描述 $\psi(x,y)$ 引起的自由能密度变化，即将(8-153)式代入第六章 f_{SH} 的表达式(6-21)，并考虑到 ε 是和位置无关的小量，仅保留它的一次项，则得到

$$\delta f_{SH} = 2\varepsilon\left[\alpha|\psi_L|^2 + \beta|\psi_L|^4 + \frac{1}{2m^*}|(-i\hbar\nabla - e^*A)\psi_L|^2\right] \tag{8-154}$$

对于体积为 V 的超导体，自由能的变化为

$$\delta F_{SH} = 2\varepsilon\int_V\left[\alpha|\psi_L|^2 + \beta|\psi_L|^4 + \frac{1}{2m^*}|(-i\hbar\nabla - e^*A)\psi_L|^2\right]dV \tag{8-155}$$

为了化简表示，令 $\int_V|\psi_L|^2 dr = V\overline{|\psi_L|^2}$，则上式可表示为

$$\delta F_{SH} = 2\varepsilon\left[\alpha\overline{|\psi_L|^2} + \beta\overline{|\psi_L|^4} + \frac{1}{2m^*}\overline{|(-i\hbar\nabla - e^*A)\psi_L|^2}\right] \tag{8-156}$$

为了化简上式，我们以 $H = H_{C2}$ 用(8-107)式，即取 $\psi = \psi_L$，$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{A}_0$，并乘以 ψ_L^*，则有

$$\frac{1}{2m^*}(-i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A}_0)^2|\psi_L|^2 = -\alpha|\psi_L|^2 \tag{8-157}$$

同时由 GLII，写出相应的超导电流密度，即

$$\boldsymbol{J}_L = \frac{e^*}{2m^*}[\psi_L^*(-i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A}_0)\psi_L + \psi_L(i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A}_0)\psi_L^*] \tag{8-158}$$

考虑到矢势修正的影响，将(8-142)式代入(8-156)式，且仅保留修正量 $\boldsymbol{A}_1$ 的一次项，用(8-157)和(8-158)式可将(8-156)式化为

$$\delta F_{SH} = (\beta\overline{|\psi_L|^4} - \overline{\boldsymbol{A}_1\cdot\boldsymbol{J}_L})2\varepsilon \tag{8-159}$$

如果 $\delta F_{SH} = 0$，说明用 ψ_L 近似描述 ψ，系统仍然处于热力学稳定状态，即要求

$$\beta\overline{|\psi_L|^4} - \overline{\boldsymbol{A}_1\cdot\boldsymbol{J}_L} = 0 \tag{8-160}$$

$$\nabla\times\boldsymbol{b}_i = \mu_0\boldsymbol{J}_L \tag{8-161}$$

再用(8-144)式，则有

$$\beta\overline{|\psi_L|^4} - \frac{1}{\mu_0}\overline{\boldsymbol{b}_i\cdot\boldsymbol{b}_i} = 0 \tag{8-162}$$

其中 b_1 和 b_t 在 z 方向，是 xy 的函数。

将 A_0 的表达式(8-141)代入(8-158)式，并用(8-148)，可证明[8]

$$J_{Lx} = -\frac{e^*\hbar}{2m^*}\frac{\partial}{\partial y}|\phi_L|^2 \tag{8-163}$$

$$J_{Ly} = \frac{e^*\hbar}{2m^*}\frac{\partial}{\partial y}|\phi_L|^2 \tag{8-164}$$

进而由(8-161)式，有

$$b_t = -\frac{\mu_0 e^*\hbar}{2m^*}|\phi_L|^2 \tag{8-165}$$

将(8-144)和(8-165)代入(8-162)式，得到

$$\overline{\beta|\phi_L|^4 + \frac{e^*\hbar}{2m^*}|\phi_L|^2\left[\mu_0(H - H_{C2}) - \frac{\mu_0 e^*\hbar}{2m^*}|\phi_L|^2\right]} = 0 \tag{8-166}$$

用约化有效波函数 $f = \phi_L/\phi_0$（ϕ_0 为零场有效波函数）代入上式，并用(6-34)，(6-51)，(6-40)，(6-63)和(8-130)化简(8-166)式，最后得到用 $\phi_L(x,y)$ 描述 $\phi(x,y)$ 需满足的条件为

$$\overline{f^4}\left(1 - \frac{1}{2\kappa^2}\right) - \overline{f_2}\left(1 - \frac{H}{H_{C2}}\right) = 0 \tag{8-167}$$

令与磁通格子类型有关的参量 β_A 为

$$\beta_A = \overline{f^4}/(\overline{f^2})^2 \tag{8-168}$$

则(8-167)式可表示为

$$\overline{f^2} = \frac{(H_{C2} - H)2\kappa^2}{H_{C2}(2\kappa^2 - 1)\beta_A} \tag{8-169}$$

由 ϕ_L 的表达式(8-148)可见，要确定 ϕ_L，需要确定 C_n 和 q。用(8-150)式，令 $\nu=1$，则求和系数相同，设为 C_0，用(8-167)式与 $\partial F_{SH}/\partial q = 0$，则可定出 C_0 和 q，从而确定 $\phi_L(x,y)$。

对于 $\nu = 1$，可以证明[8]

$$q^{\square} = \sqrt{2\pi}/\xi \tag{8-170}$$

$$\beta_A^{\square} = 1.18 \tag{8-171}$$

用(8-147)和(8-152)式，将 $\nu = 1$ 和(8-170)式代入，可见

$$\Delta x = \Delta y = \sqrt{2\pi}\xi \tag{8-172}$$

说明此时，$\phi_L(x,y)$ 在 xy 平面内具有四方周期性质（其周期长度 $a^{\square} = \sqrt{2\pi}\xi$），且可以用它近似描述 H 稍低于 H_{C2} 时的 $\phi(x,y)$。将 $\nu = 1$ 和(8-170)式代入(8-148)式，则有

$$\phi_L^{\square} = C_0 e^{-\frac{x^2}{2\xi^2}}\sum e^{\frac{\sqrt{2\pi}}{\xi}n(x+iy)}e^{-\pi n^2} \tag{8-173}$$

由 $n_s(x,y) = |\phi_L(x,y)|^2$ 可作图 8-20。图中数字表示 n_s 的相对值，其意义和二流体模型中的序参量相同。由(8-163)和(8-164)式还可得知，超导电流密度 J_s 线是图中 n_s 的等值线，方向如箭头所示。用(8-140)式，并考虑到(8-144)式 H 稍低于 H_{C2}，近似取其中的 $b_1(x,y) = b_t(x,y)$，由(8-165)式可得

$$b(x,y) = \mu_0 H - \frac{\mu_0 e^*\hbar}{2m^*}|\phi_L|^2 \tag{8-174}$$

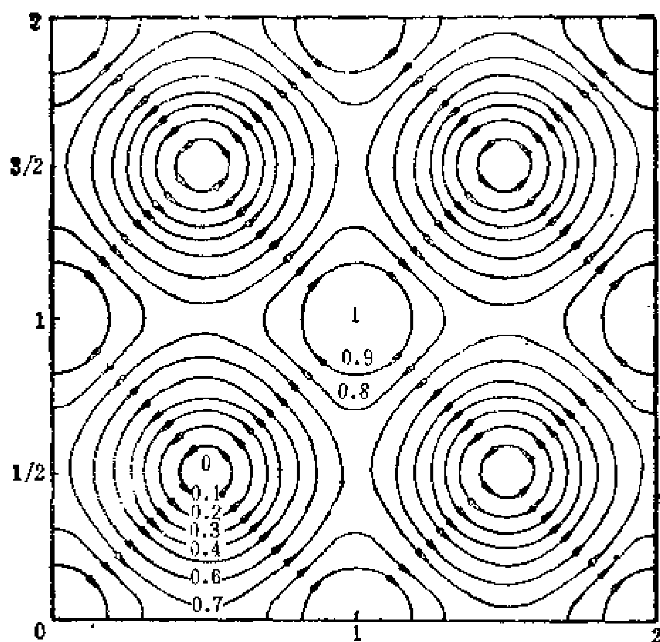


图 8-20　四方周期性磁通分布，周期长度为$\sqrt{2\pi}\xi$[3]

图中 $n_s = |\psi_L|^2$ 值为零时，$b(x,y)$ 取最大值，因此图中数字为零处，可以认为是磁通线芯子的轴线位置。由 $\nu=1$，说明了混合态的四方周期磁通结构。

对于 $\nu=2$ 可证明[10]

$$q^{\triangle}=\sqrt{\sqrt{3}\,\pi}\Big/\xi \quad (8\text{-}175)$$

$$\beta_A^{\triangle}=1.16 \quad (8\text{-}176)$$

得到三方磁通格子，其格子常数为

$$a_{\triangle}=2\pi\xi\Big/\sqrt{\sqrt{3}\,\pi} \quad (8\text{-}177)$$

如图 8-21 所示。

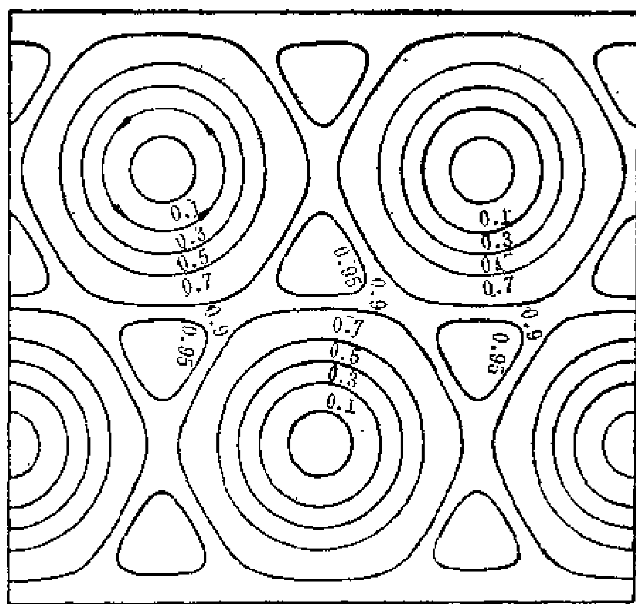


图 8-21　三方周期性磁通分布，周期长度为 $\dfrac{2\pi\xi}{\sqrt{\sqrt{3}\,\pi}}$[3]

二、接近 H_{C2} 时混合态的磁化曲线

上面在H接近 H_{C2} 时对 GL 方程的求解过程中，我们已得到局域磁感应强度 $b(x,y)$ 的表达式(8-174)，根据局域量与宏观量的关系，可把宏观磁感应强度B表示为 $b(x,y)$ 的平均值，即

$$B=\overline{b(x,y)}=\mu_0 H-\frac{\mu_0 e^*\hbar}{2m^*}\overline{|\psi_L|^2} \quad (8\text{-}178)$$

用约化有效波函数 $f=\psi_L/\psi_0$，并用(6-34)，(6-51)，(6-40)，(6-63)和(8-130)式，有

$$|\psi_0|^2=\frac{H_{C2}}{\kappa^2}\frac{m^*}{e^*\hbar}$$

化简(8-178)式,得到

$$B = \mu_0 H - \frac{\mu_0 (H_{C2} - H)}{(2\kappa^2 - 1)\beta_A} \tag{8-179}$$

或

$$I = -(H_{C2} - H)/(2\kappa^2 - 1)\beta_A$$

得到上式时还用到 $\bar{f}^2$ 的表达式(8-169)。前图 8-11 中,接近 H_{C2} 的虚线③区域,实验与(8-179)式计算结果符合。

参 考 文 献

[1] V. Essmann et al., Phys. lett. 24A(1967), 526
[2] J. Schelten et al., Phys. stat. sol. 48(6) (1971), 619
[3] R. P. Huebener. Magnetic Flux Structures in Superconductors, Springer-Verlag, Berlin, Heidelburg, New York (1979) (Springer Series in Solid-State Sciences 6)
[4] 同第六章参考文献[3]
[5] L. V. Shubnikov., Zh. Eksp. Teor. Fiz. 1(1937), 221
[6] J. D. Livingston et al., J. Appl. Phys. 34(1963), 3028
[7] T. McConville et al., Phys. Rev. 140(1965), 1169
[8] 吴杭生等. 超导物理,科学出版社,1979
[9] H. Ullmaier. Irreversible Properties of Type II Superconductors, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1975)
[10] C. P. Bean et al., Phys. Rev.lett. 12(1964), 14
[11] P. Burger et al., Phys. Rev. 137A(1965), 853
[12] D. Saint-James et al., Phys. lett. 7(1963) 306

第九章　非理想第二类超导体与超导磁体

非理想第二类超导体具有很高的无阻传输电流的能力(或称无阻载流能力)，它存在体临界电流密度 J_C，临界电流 I_C 不遵守第一章介绍的西耳斯比定则，是一个独立的临界参量。非理想第二类超导体是一种比理想第二类超导体更为复杂的超导体，除了具有负界面能的特性之外，所谓“非理想”的主要特征是：磁化曲线是不可逆的；混合态的磁通格子分布是非均匀的；这种非均匀磁通格子受到来自晶体缺陷的“钉扎”作用等等。由于非理想第二类超导体的磁化曲线形状类似硬磁材料，故又称硬超导体。

非理想第二类超导体的研究与超导磁体的研制密切相关，早在昂尼斯发现零电阻现象后，人们就试图研制无功率损耗的超导磁体。但是由于没有找到高上临界磁场和高体临界电流密度的非理想第二类超导体，长期对超导磁体的研制未有突破性进展。直到 1954 年马赛厄斯(Matthias)发现 A15 型超导化合物 Nb_3Sn[1]，1961 年孔兹勒(Kunzler)制成超导线材，并绕制成 8 万高斯的高场超导磁体之后[2]，非理想第二类超导体的研究由于实际应用的推动，才得到了更大的发展。目前超导合金 NbTi 和超导化合物 Nb_3Sn 已可制成超导线材和带材[3]并有商品生产，为超导磁体的研制提供了条件。各种类型超导磁体的研制，特别是大型高场超导磁体的研制，对所用超导材料提出了更高的技术要求[4]。因此，到目前为止对非理想第二类超导体的研究仍在深入发展之中[5]。超导合金 NbTi 和 A15 型超导化合物 Nb_3Sn 的研究和复杂的制备工艺有关[3,6]，本章仅介绍非理想第二类超导体具有高无阻载流能力的基本物理内容[7]。在此基础上，介绍非理想第二类超导体的磁通跳跃问题，以及超导磁体稳定化的物理考虑。

第一节　无阻载流特性曲线与不可逆磁化曲线

一、无阻载流特性曲线 I_C-H

在横场条件下，用四引线测量非理想第二类超导体样品(下称样品)的电流—电压特性曲线(I-V)，如图 9-1 所示。

在确定的横向外磁场 H 和环境温度 T 下测得 I-V 曲线，由样品上出现电压时对应的电流值定义为临界电流，记作 $I_C(H, T)$。一般情况下，将样品浸泡在液氦中测试即 $T=4.2\text{K}$，测得 $I_C(H, 4.2\,\text{K})$ 简写为 $I_C(H)$。在不同外磁场下测试，则可得到 I_C-H 关系曲线。现将典型的理想第二类超导体与非理想第二类超导体的 I_C-H 特性曲线，分别表示在图 9-2(a)的左方和右方。为了进行比较，将理想第二类超导体和非理想第二类超导体的典型磁化曲线，分别画在它们的下方，如图 9-2(b)和图 9-2(c)所示。由图

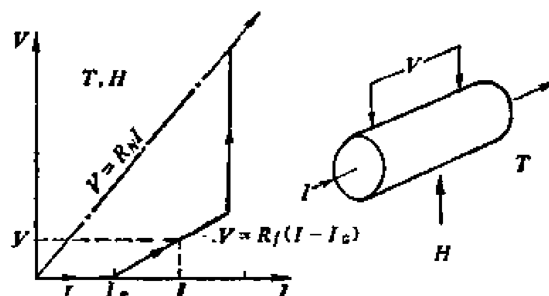


图 9-1　电流—电压特性曲线

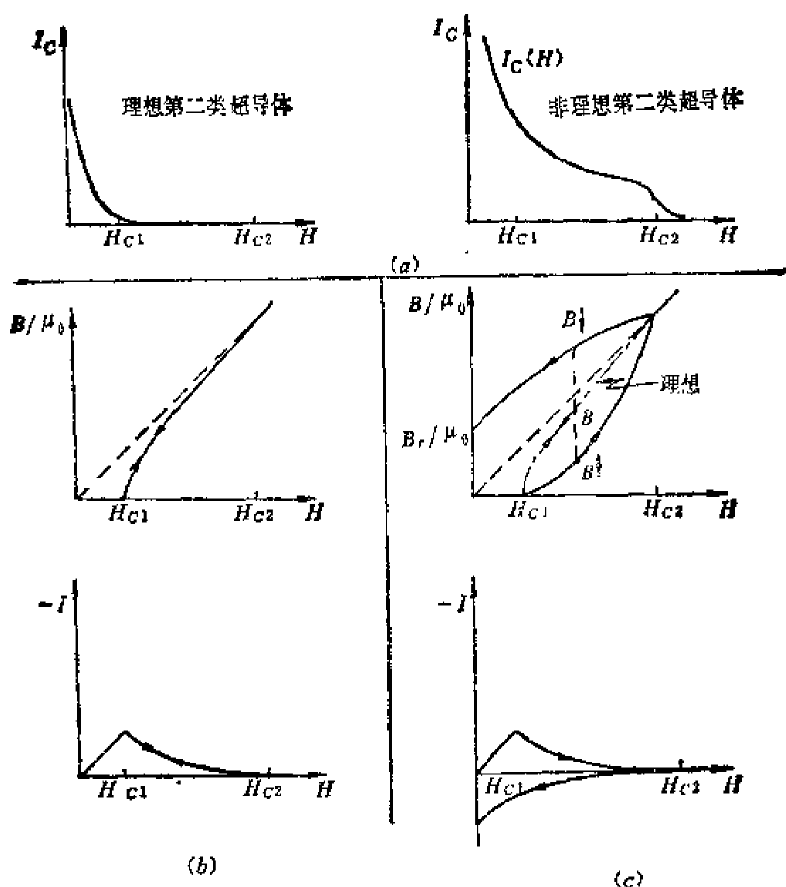


图 9-2 (a) I_C-H 特性曲线；(b) 可逆磁化曲线；(c) 不可逆磁化曲线

9-2(c) 可见非理想第二类超导体的磁化曲线是不可逆的，外磁场由零升高到 H_{C2} 再由 H_{C2} 下降的过程中，体内磁感应强度 B 是不等的，外场 H 下降为零时体内仍然存在剩磁 B_r，具有磁通俘获性质。

我们比较图 9-2(a)，(b)，(c)，可以看到，非理想第二类超导体与理想第二类超导体的差异，主要在于非理想第二类超导体样品处于混合态阶段（$H_{C1} < H < H_{C2}$）具有很高的临界电流 I_C；理想第二类超导体样品处于这一磁场范围，则临界电流 I_C 几乎为零，即当外磁场 H 高于 H_{C1} 后，它几乎失去了无阻载流能力。具有不可逆磁化曲线的非理想第二类超导体，在高场条件下（$H < H_{C2}$）仍然保持良好的无阻载流能力。例如，超导合金 NbTi，在 4.2K 下，H_{C2} 约 10T，零场下的临界电流密度 J_C(4.2K，0) 约为 10^5A/cm^2；外磁场在 8 × 10T 下，J_C(4.2K，8T) 约为 10^3A/cm^2。A15 型超导化合物 Nb_3Sn，在 4.2K，H_{C2} 约 2 × 10T，零场下的临界电流密度 J_C(4.2K，0) 约为 10^6A/cm^2；外磁场在 10^5Gs 下，J_C(4.2K，10T) 约为 10^3A/cm^2。从而可见，无阻载流能力和外磁场有关，对于非理想第二类超导体，只有当外磁场 H 接近 H_{C2} 时，才失去无阻载流能力。

如果我们用上述四引线法，在确定的外磁场 $H(< H_{C2})$ 下，测量不同环境温度 T 时的 I-V 特性曲线，从而可得 I_C-T 的关系曲线，如图 9-3(a) 所示。由此可见，I_C（或 J_C，单位横截面积上通过的最大无阻电流）随温度升高而降低。外磁场为 H，环境温度升高到 $T_C(H)$ 时，则样品失去无阻载流能力，即存在

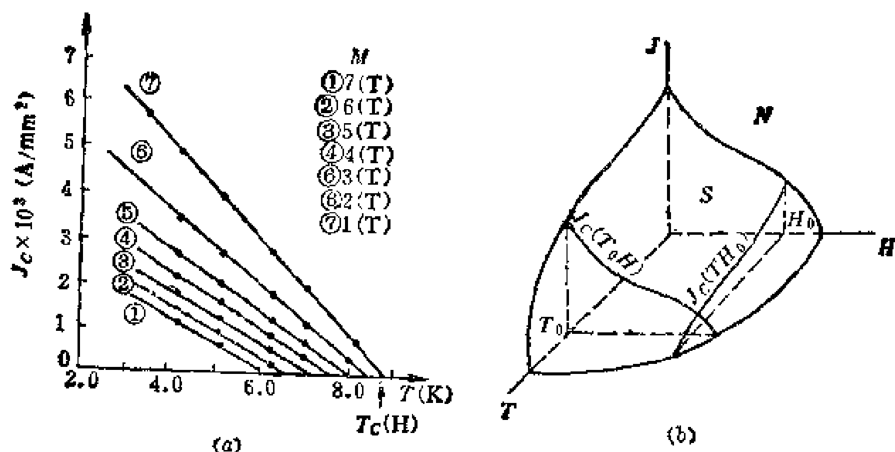


图 9-3 (a) NbTi 的 J_C-T 曲线；(b) 非理想第二类超导的相图

$$(\partial J_C(T)/\partial T)_H < 0 \tag{9-1}$$

考虑到非理想第二类超导体的 T_C，H_{C2} 和 J_C 是独立的临界参量，由 J_C-H，J_C-T 曲线可作出非理想第二类超导体的 $T-H-J$ 相图，如图 9-3(b) 所示。

二、不可逆磁化曲线的由来与磁通格子非均匀分布

非理想第二类超导体，磁化过程的不可逆性与其具有很高的无阻载流能力之间有什么关系？这是我们感兴趣的问题，为此首先讨论不可逆磁化曲线的由来。例如超导合金 Pb-13.9% In，在 77K 下冷加工后磁化曲线具有明显的不可逆性。将该样品在约 300K 下退火，实验发现不可逆磁化曲线随着退火时间的延长而向可逆磁化曲线过渡，如图 9-4 所示。

众所周知，加工和退火对材料的微组织结构(简称微结构)有很大的作用。一般而言，加工形变引起晶体缺陷增加；退火过程则使晶体缺陷减少。因此，我们可以推测，晶体缺陷(包括位错、晶界、异相粒子等)的存在对磁化曲线呈现不可逆性起了重要作用。事实上，典型的理想第二类超导体可逆磁化曲线是在晶体结构十分完整的条件下作出的。

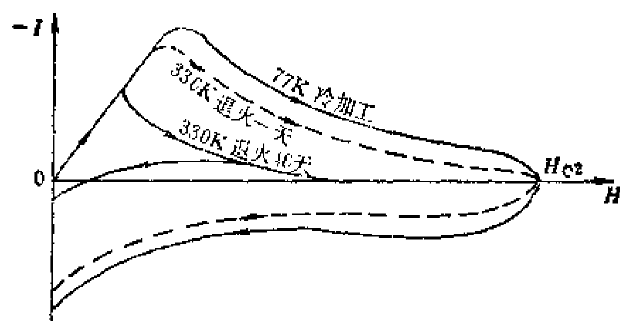


图 9-4 加工和退火对磁化曲线的影响[2]

晶体缺陷的存在对混合态的磁通格子分布有什么影响？用第八章介绍的毕特方法，观察到非理想第二类超导体混合态磁通格子的非均匀分布，如图 9-5 所示。

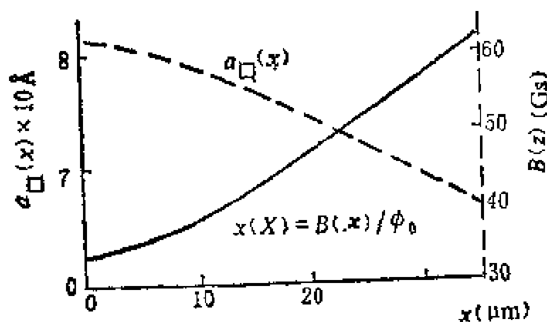


图 9-5 非均匀磁通格子分布[2]

对于非均匀分布的磁通格子，我们用第八章中局域量与宏观量的关系(8-68)式，有

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})=\langle \boldsymbol{b}(\boldsymbol{r})\rangle=n(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\phi}_0$$

这里磁通密度与位置有关。令 $\boldsymbol{B}$ 在 z 方向仅是 x 的函数且设磁通格子是四方格子，则

有

$$B(x)=n(x)\phi_0=\phi_0/a_{\square}(x) \tag{9-2}$$

其中 ϕ_0 是磁通量子，$a_{\square}$ 是四方格子常数。如果在 $x=x_0$ 处，存在磁通梯度 $(dn(x)/dx)|_{x=x_0}>0$，则有 $(da_{\square}(x)/dx)|_{x=x_0}<0$，令 x 轴自左向右为正，从而可以看出，x_0 处磁通线与左侧磁通线的间距大于其与右侧磁通线的间距。用第八章中磁通线相互作用力表达式(8-43)可以看到，x_0 处磁通线受到其左、右两侧的排斥力的合力不为零，即受到自右向左的合力。对于理想第二类超导体，不存在晶体缺陷，因此混合态中的磁通线仅受到磁通线之间的相互作用力，若存在上述合力，则磁通线发生运动，最后达到均匀分布和外磁场的压力平衡。对于非理想第二类超导体实验观察到静止的磁通格子非均匀分布，因此我们可以推测静止的磁通格子非均匀分布，对应于上述排斥力合力与晶体缺陷形成的"钉扎中心"对磁通线产生的"钉扎力"达到了平衡状态。由于这种钉扎力的存在，外磁场下降为零时仍然有磁通线被钉扎在体内，从而形成剩磁 B_r，具有俘获磁通性质。

第二节　磁通钉扎简介

非理想第二类超导体，混合态中磁通格子的受力问题，是一个很复杂的问题。本小节仅对磁通钉扎问题作一简单介绍。在伦敦磁通线模型的基础上，讨论晶体缺陷与孤立磁通线的相互作用；从京茨堡—朗道理论出发，讨论磁通钉扎问题；最后简介单位体积磁通格子受钉扎力的求和问题。

一、晶体缺陷与磁通线芯子及芯子之外区域的相互作用

用伦敦磁通线模型，我们可知从迈斯纳态中出现一根磁通线，则其芯子体积 V 由迈斯纳态转变为正常态，因此需提供的能量为

$$V\frac{1}{2}\mu_0H_{cm}^2$$

其中 $\frac{1}{2}\mu_0H_{cm}^2$ 是凝聚能。如果在芯子位置存在一个很小的正常异相粒子，体积为 v_n

$$v_n=\frac{4}{3}\pi r^3$$

其中 r 是球状正常异相粒子半径，它小于相干长度 ξ，即有 $r\ll\xi$。由此可见，在芯子内存在上述粒子，则需要提供的能量相对减少

$$U_0=v_n\frac{1}{2}\mu_0H_{cm}^2=\frac{4\pi}{6}\mu_0H_{cm}^2r^3 \tag{9-3}$$

令 U_0 是磁通线芯子与正常异相小粒子的相互作用能。将其对磁通线形成的最大钉扎力近似表示为

$$f_p=\frac{U_0}{\xi}=\frac{4\pi\mu_0}{6\xi}H_{cm}^2r^3 \tag{9-4}$$

用第八章中的(8-122)和(8-130)式，可将上式写为

$$f_p=\frac{(2\pi\mu_0)^{3/2}H_{c2}^{5/2}}{6\phi_0^{1/2}\kappa^2}r^3\qquad r\ll\xi \tag{9-5}$$

如果正常态异相粒子很大（$r \gg \xi$），则同前讨论，单位长度磁通线芯子与其相互作用能为

$$U_0' = \frac{1}{2}\mu_0 H_{cm}^2 \pi \xi^2 \cdot 1 \tag{9-6}$$

从而形成的最大钉扎力近似表示为

$$f_p' = \frac{U_0'}{\xi} = \frac{1}{2}\mu_0 H_{cm}^2 \pi \xi \tag{9-7}$$

用第八章中的(8.122)和(8.130)式，可将上式写为

$$f_p' = \frac{(2\pi\mu_0\phi_0)^{1/2} H_{c2}^{3/2}}{8\kappa^2} \tag{9-8}$$

晶体缺陷与磁通线芯子之外区域（ξ 到 λ 范围内）的相互作用，我们考虑很大的正常异相粒子（$r \gg \lambda$），用不计及磁通线芯子能量的单位长度磁通线能量(8-32)式，即

$$E = \frac{1}{4\pi\mu_0}\left(\frac{\phi_0}{\lambda}\right)^2 \ln\kappa$$

该式包括磁通线芯子之外区域的涡旋电流动能和局域磁感应强度的磁能。正常异相粒子仅使涡旋电流消失，从而有单位长度磁通线芯子之外区域与正常异相粒子的相互作用能为

$$U_0'' = \frac{E}{2} = \frac{1}{8\pi\mu_0}\left(\frac{\phi_0}{\lambda}\right)^2 \ln\kappa \tag{9-9}$$

其形成的最大钉扎力近似为

$$f_p'' = \frac{U_0''}{\lambda} = \frac{\phi_0}{8\pi\mu_0\lambda^3} \ln\kappa \tag{9-10}$$

用第六章中的(6-63)式和第八章中的(8-122)和(8-130)式，可将上式表示为

$$f_p'' = \frac{(2\pi\mu_0\phi_0)^{1/2}}{4} \frac{H_{c2}^{3/2}}{\kappa^3} \ln\kappa \tag{9-11}$$

由上述分析可以看到，用伦敦磁通线模型，从能量角度考虑，正常异相粒子对孤立磁通线是能够产生“钉扎作用”和“钉扎力”的，这种钉扎称为“元钉扎”。显然，上述分析仅适用于磁通密度很低的情形。由(9-5)，(9-8)和(9-11)式可见，钉扎力与 κ 有关，且通过 $H_{C2}(T)$ 与温度有关。

二、在京茨堡—朗道理论基础上对磁通钉扎作用的讨论[10]

在第六章 GL 理论中，有自由能密度表达式

$$f_{sH} - f_n(0) = \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*}|(-i\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A})\psi|^2 + \frac{1}{2\mu_0}b^2$$

还有 α，β 和 $|\psi_0|^2$ 的表达式

$$|\psi_0|^2 = m^*/\mu_0 e^{*2}\lambda^2$$
$$\beta = (\mu_0^3 e^{*2}/m^*) H_{cm}^2 \lambda^4$$
$$\alpha = -(\mu_0^2 e^{*2}/m^*) H_{cm}^2 \lambda^2$$

用第八章中有关公式

$$\mu_0 H_{C2} = \sqrt{2}\,\mu_0 \kappa H_{cm} = \phi_0/2\pi\xi^2$$

和第六章中的 ϕ_0 和 κ 的表达式

$$\phi_0 = h/e^*$$

$$\kappa = \lambda/\xi$$

代入(6-42),(6-43),和(6-44)式，可将 GL 理论中的唯象参量 α, β 与表征超导特性的 κ, H_{C2} 联系起来,即有

$$\alpha = -\frac{\mu_0}{2}\left(\frac{e^*\hbar}{m^*}\right)H_{C2} \tag{9-12}$$

$$\beta = \frac{\mu_0}{2}\left(\frac{e^*\hbar}{m^*}\right)^2\kappa^2 \tag{9-13}$$

且有

$$|\psi_0|^2 = \frac{m^*}{e^*\hbar}\frac{H_{C2}}{\kappa} = \frac{2\,m^*}{e^*\hbar}\frac{H_{cm}^2}{H_{C2}} \tag{9-14}$$

我们把晶体缺陷对磁通格子的钉扎作用,假设为存在晶体缺陷的区域,其超导电性发生了显著的变化。例如存在正常的异相粒子,这一变化相当于 H_{C2} 由零到 H_{C2} 的变化,即

$$\frac{\delta H_{C2}}{H_{C2}} = 1 \tag{9-15}$$

设晶体缺陷的体积为 v,考虑体积 v 内 δH_{C2},$\delta\kappa$ 所引起的能量变化,用(6-21)式,有

$$\delta E = \int_v\left(|\psi|^2\delta\alpha + \frac{1}{2}|\psi|^4\delta\beta\right)dv \tag{9-16}$$

用(9-12),(9-13)和(9-14)式,有

$$|\psi|^2\delta\alpha = -\mu_0 H_{cm}^2\frac{\delta H_{C2}}{H_{C2}}\left|\frac{\psi}{\psi_0}\right|^2 \tag{9-17}$$

$$\frac{1}{2}|\psi|^4\delta\beta = \frac{\mu_0}{2}H_{cm}^2\frac{\delta\kappa^2}{\kappa^2}\left|\frac{\psi}{\psi_0}\right|^4 \tag{9-18}$$

将(9-17)和(9-18)式代入(9-16)式，有

$$\delta E = \int_v \mu_0 H_{cm}^2\left(-\frac{\delta H_{C2}}{H_{C2}}\left|\frac{\psi}{\psi_0}\right|^2 + \frac{1}{2}\frac{\delta\kappa^2}{\kappa^2}\left|\frac{\psi}{\psi_0}\right|^4\right)dv \tag{9-19}$$

当外磁场接近 H_{C2} 时,用第八章第七节的类似考虑，此时，可用 ψ_L 近似代表(9-19)式中的 ψ，略去 ψ_L 的四次项,则上式可化简为

$$\delta E = \int_v \mu_0 H_{cm}^2\left(-\frac{\delta H_{C2}}{H_{C2}}\left|\frac{\psi_L}{\psi_0}\right|^2\right)dv \tag{9-20}$$

如图 8-16(b) 所示,将上式中的 $\left|\frac{\psi_L}{\psi_0}\right|^2$ 近似表示为

$$\left|\frac{\psi_L}{\psi_0}\right|^2 = \frac{3}{2}\overline{\left|\frac{\psi_L}{\psi_0}\right|^2}$$

则(9-20)式可写为

$$\delta E = -\frac{3}{2}\mu_0 H_{cm}^2 v\frac{\delta H_{C2}}{H_{C2}}\overline{\left|\frac{\psi_L}{\psi_0}\right|^2} \tag{9-21}$$

用第八章中的 b_s 的表达式(8-165)和(9-14)式,有

$$b_s = -\mu_0\frac{H_{C2}}{2\kappa^2}\overline{\left|\frac{\psi_L}{\psi_0}\right|^2} \tag{9-22}$$

再见第八章中(8-179)式的第二项 b_t，且令 $\beta_A \cong 1$，则又有

$$b_t = -\mu_0 \frac{H_{C2} - H}{(2\kappa^2 - 1)} \tag{9-23}$$

由(9-22)和(9-23)式，并注意到 $\kappa \gg 1$，则有

$$\left|\frac{\overline{\phi_L}}{\phi_0}\right|^2 = 1 - \frac{\mu_0 H}{\mu_0 H_{C2}} = 1 - b \tag{9-24}$$

其中 $b = \mu_0 H / \mu_0 H_{C2}$。将(9-24)式代入(9-21)式，可得

$$\delta E = -\frac{3}{4}\mu_0 \left(\frac{H_{C2}}{\kappa}\right)^2 v(1-b)\frac{\delta H_{C2}}{H_{C2}} \tag{9-25}$$

得到上式时用到(8-122)式。

δE 是体积为 v 的晶体缺陷造成的能量变化，定义为钉扎能。如图 8-16(b) 所示，设 $x = a_1/4$ 时，δE 有最大斜率 $\pi\delta E/a_1$，其中 a_1 是磁通格子常数，因此最大钉扎力可近似表示为

$$f_p^G = \frac{\pi\delta E}{a_1} = \frac{3\pi}{4a_1}\mu_0 \left(\frac{H_{C2}}{\kappa}\right)^2 v(1-b)\frac{\delta H_{C2}}{H_{C2}} \tag{9-26}$$

用三方格子常数(8-69)式，有

$$a_1 = a_\Delta = \left(\frac{4}{3}\right)^{1/4}\left(\frac{\phi_0}{B}\right)^{1/2} = \left(\frac{4}{3}\right)^{1/4}\left(\frac{\phi_0}{b}\right)^{1/2}(\mu_0 H_{C2})^{-1/2} \tag{9-27}$$

代入(9-26)式，并设晶体缺陷为正常异相粒子，用(9-15)式，则有

$$f_p^G = \frac{3\sqrt[4]{3}\,\pi}{4\sqrt{2}}\mu_0^{3/2}\frac{H_{C2}^{5/2}}{\kappa^2}b^{1/2}(1-b)v \tag{9-28}$$

对于很大的正常异相粒子，需要考虑 GL 理论中的边界条件，如果 v 的限度小于 ξ，则不会引起磁通格子结构发生很大变化因此上式是合理的。GL 理论给出的钉扎力，我们从(9-28)式可以看出它通过 b 和外磁场有关，这一结果比用伦敦磁通线模型得到的结果前进一步。

三、单位体积内磁通格子受钉扎力的求和问题

前述晶体缺陷与磁通线的相互作用能(钉扎能)为负时，则钉扎中心对磁通线有吸引作用；为正时，则钉扎中心对磁通线有排斥作用。随着驱动力的增加，钉扎力不断增加且保持受力平衡，从而将磁通线钉扎在钉扎中心位置。只有当驱动力大于最大钉扎力时，磁通线才可能发生运动。

磁通线以三方或四方格子分布，在单位体积内的晶体缺陷(钉扎中心)的分布和样品的制备工艺有关，是无规分布的。在驱动力的作用下，单位体积磁通格子所受到的钉扎力与磁通格子的性质有关。下面分两种情形讨论。

1. 设磁通格子是完全刚性的。完全刚性磁通格子，即磁通格子在外力作用下不产生任何变形，如图 9-6(a) 所示。

图 9-6(a) 表示单位体积中，刚性磁通格子处于N个无规分布的钉扎中心之中。在驱动力 $\boldsymbol{F}_D$ 的作用下，N个无规分布的钉扎中心起着不同的钉扎作用。令作用在磁通线上元钉扎力在 f_p 到 $f_p + df_p$ 的钉扎中心数目为 $\rho(f_p)df_p$，则有

$$\boldsymbol{F}_p = \int_{-f_{pm}}^{+f_{pm}} f_p \rho(f_p) df_p \tag{9-29}$$

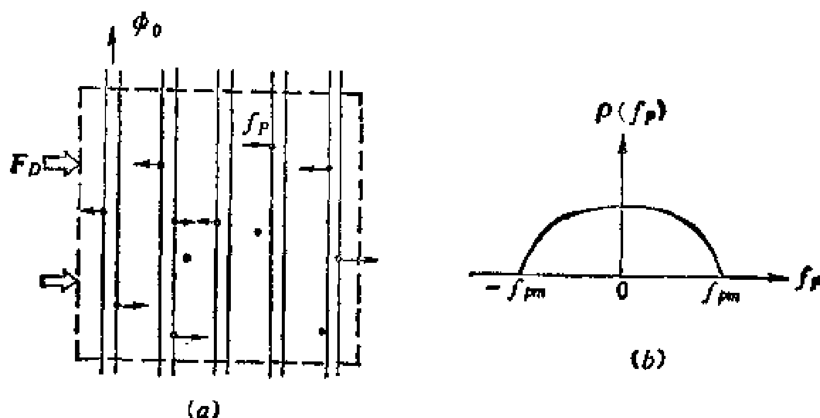


图 9-6 完全刚性磁通格子示意图[7]

其中 $\boldsymbol{F}_p$ 是单位体积磁通格子所受的钉扎力的合力，f_{pm} 表示最大的元钉扎力，当 N 充分大时，$\rho(f_p)$ 可用图 9-6(b) 表示，这说明和驱动力 $\boldsymbol{F}_D$ 同向或反向的元钉扎作用是等同的。将图 9-6(b) 所示的 $\rho(f_p)$ 代入(9-29)式，则有

$$\boldsymbol{F}_p^{刚} = 0 \tag{9-30}$$

2. 设磁通格子是完全柔性的。完全柔性磁通格子，即磁通格子在外力作用下产生变形。如图 9-7(a) 所示。

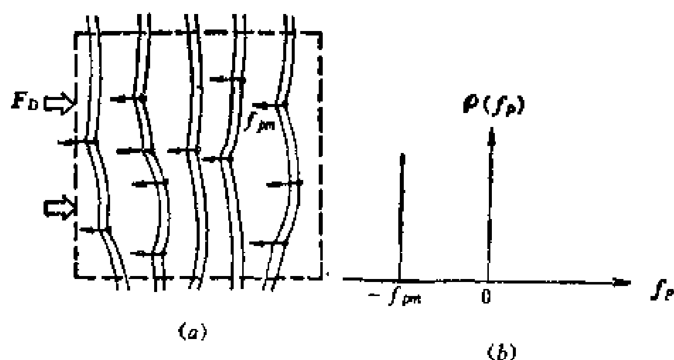


图 9-7 完全柔性磁通格子示意图[7]

由图 8-7(a) 可见，形变后的磁通格子在驱动力 $\boldsymbol{F}_D$ 的作用下，N 个钉扎中心所产生的元钉扎力都在 $\boldsymbol{F}_D$ 的反方向，随着驱动力的增加，这些元钉扎力达到最大钉扎力 f_{pm}。因此，$\rho(f_p)$ 由图 9-7 (b) 表示。将其代入(9-29)式，则有

$$\boldsymbol{F}_p^{柔} = \int f_p N\delta(f_{pm})df_p = -N\boldsymbol{f}_{pm} \tag{9-31}$$

其中负号表示钉扎力和驱动力方向相反。如果磁通格子具有较强的刚性，则当驱动力大于钉扎力时，磁通格子发生脱钉而运动；如果磁通格子具有较大的柔性，则它在驱动力大于磁通格子的屈服强度时发生范性流动。

第三节 混合态的临界状态

以磁通格子具有较强的刚性为例，用驱动力 $\boldsymbol{F}_D$ 和钉扎力 $\boldsymbol{F}_p$ 时时处处相等定义非均匀磁通分布的临界状态。这里，我们需要讨论驱动力 $\boldsymbol{F}_D$ 的性质与表达形式。为了讨论 $\boldsymbol{F}_D$，需先了解非均匀磁通格子分布所形成的体内感应电流密度 $\boldsymbol{J}_i$。

一、体感应电流密度

我们已知第一类超导体仅在表面穿透层内存在超导电流密度。对于理想第二类超导体，磁通格子分布是均匀的，因此有

$$B = n\phi_0$$

其中磁通密度 n 是与空间位置无关的常数。用第八章中局域量与宏观量的关系，有

$$B = \langle b(x) \rangle = n\phi_0 k$$

同理，可把体感应电流密度 J_s 看成宏观量，它是局域量磁通线涡旋电流密度 j_s 的平均值(或叠加值)。即

$$J_s = \langle j_s \rangle = \frac{1}{\mu_0} \nabla \times B \tag{9-32}$$

从而可见，理想第二类超导体磁通格子分布均匀，因此它不存在体感应电流密度 J_s。

对于非理想第二类超导体，磁通格子分布是非均匀的，用(9-2)式，令

$$B(x) = n(x)\phi_0 k \tag{9-33}$$

代入(9-32)式，得到

$$J_s = -\frac{1}{\mu_0}\frac{dB(x)}{dx} j = -\frac{\phi_0}{\mu_0}\frac{dn(x)}{dx} j \tag{9-34}$$

得到上式用到 B 在 z 方向仅是 x 函数的简化条件。(9-34)式表示在 x 方向存在负磁通密度梯度，则在 y 方向产生感应的体内电流密度 J_s。

如果我们将非理想第二类超导体的混合态，从磁性行为理解为具有部分抗磁性的抗磁体，则将麦克斯韦方程应用其中，并略去极化、位移电流(见曹昌祺著《电动力学》§1.8)，有

$$\nabla \times B = \mu_0 J_f + \mu_0 J_m \tag{9-35}$$

其中　　外加电流密度 $J_f = \nabla \times H$ (9-36)

磁化电流密度 $J_m = \nabla \times I$ (9-37)

$$H = B/\mu_0 - I \tag{9-38}$$

当外加的传输电流密度 J_f 为零时，有

$$\nabla \times B = \mu_0 J_m \tag{9-39}$$

这表明，非均匀磁化样品中出现磁化电流密度，它是分子电流叠加而成的。比较(9-32)和(9-39)式，可见 J_s 和 J_m 都是由 B 空间分布非均匀性所造成的，但 J_s 是由磁通线的涡旋电流密度 j_s 叠加而成的。由(9-34)式还可以看到，确定的 $|J_s|$ 值对应于确定的非均匀磁通密度分布 $(dn(x)/dx)$，磁通密度梯度越高对应的体感应电流密度越大。

二、驱动力的性质与表达形式

在第八章第二节中，我们已提到单位长度磁通线上受到的驱动力问题，即有

$$f = J \times \phi_0 \tag{9-40}$$

这表示携带一个磁通量子的单位长度磁通线芯子附近存在定向电流密度 J 时，该磁通线所受到的驱动力。令单位体积中有 n 根同向平行的磁通线，则单位体积中磁通格子所受到的驱动力 F_D 为

$$F_D = nf = J \times B \tag{9-41}$$

得到上式时用到(8-68)式。因此，驱动力的表达形式与劳伦兹力表达形式相同，但驱动力是作用在磁通格子上的力。

从热力学角度分析，我们将看到上述驱动力事实上是非均匀磁通格子分布所形成的磁压力。设体积为 $V = A \cdot 1$ 的超导体，面积 A 在直角坐标的 xy 面上，在 A 面上有磁感应强度

$$B = N\phi_0 k \tag{9-42}$$

其中N是A面上的磁通线根数。由单位体积超导体的自由能 f_{SH}，可写出体积为V的总自由能

$$F_{SH} = A f_{SH} \tag{9-43}$$

用热力学公式 $p = -(\partial F_{SH}/\partial V)_T$，则有

$$p = -f_{SH} - A\frac{\partial f_{SH}}{\partial A} \tag{9-44}$$

当面积A变化时，其上的磁通线根数N不变，因此总磁通量守恒，即 $AN\phi_0 = AB$ 为常数，从而有

$$A\delta B + B\delta A = 0 \tag{9-45}$$

代入(9-44)式，有

$$p = -f_{SH} + B\frac{\partial f_{SH}}{\partial B} \tag{9-46}$$

对于体积为 V，表面积为S的样品，应有

$$\iiint_V -\nabla\cdot \boldsymbol{p}\, dv = \iint_S -\boldsymbol{p}\cdot d\boldsymbol{S} \tag{9-47}$$

可见体内单位体积磁通格子受到的驱动力为

$$\boldsymbol{F}_D = -\nabla\cdot\boldsymbol{p}$$

为了简化表示，我们设 $\boldsymbol{B}$ 取z方向，仅有x方向改变 dx 引起面积A改变 δA，则(9-47)式可化为

$$F_D = -dp/dx$$

将(9-46)式代入上式，有

$$F_D = -\left(-\frac{df_{SH}}{dB} + \frac{df_{SH}}{dB} + B\frac{d^2 f_{SH}}{dB^2}\right)\frac{dB}{dx}$$

用 $df_{SH}/dB = H$，上式化为

$$F_D = -B\frac{dH}{dB}\frac{dB}{dx} = -B\frac{dH}{dx} \tag{9-48}$$

推广到三维情况：

$$\boldsymbol{F}_D = -\boldsymbol{B}\times(\nabla\times\boldsymbol{H})$$

用(9-36)式，上式可写为

$$\boldsymbol{F}_D = -\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{J}_t = \boldsymbol{J}_t\times\boldsymbol{B} \tag{9-49}$$

其中 J_t 是外加的传输电流，形式上(9-49)式与劳伦兹力相同，它表示外加传输电流作用在单位体积磁通格子上的力。用第八章的 $B = \mu_0\mu H$，可将(9-48)式化为

$$F_D = -H\frac{dB}{dx} = -H\phi_0\frac{dn}{dx} \tag{9-50}$$

其中n为磁通密度。(9-50)式表示在确定的外磁场H下，沿x方向存在正的磁通密度梯度时，在$-x$方向产生磁压力 F_D，即实际上驱动力是非均匀磁通密度分布的磁压力。

三、混合态的临界状态(毕恩、金模型)

在前述钉扎力密度 $\boldsymbol{F}_p$ 和驱动力密度 $\boldsymbol{F}_D$ 的基础上，讨论温度为零K时非均匀磁通格子

分布处于稳定的临界状态。即定义混合态中处处时时存在

$$F_D + F_p = 0 \tag{9-51}$$

为混合态的临界稳定状态(又称临界态)。显然有

$|F_D| > |F_p|$，磁通格子运动。

$|F_D| \leqslant |F_p|$，磁通格子稳定。

用(9-49)式,并将其中的外加传输电流简写为 $\boldsymbol{J}$，则由临界态条件(9-51)式,给出临界状态的最大传输电流密度 $\boldsymbol{J}_C$，即

$$\boldsymbol{F}_D = -\boldsymbol{F}_p = \boldsymbol{J}_C \times \boldsymbol{B} \tag{9-52}$$

显然有 $\boldsymbol{J} > \boldsymbol{J}_C$，磁通格子运动

$\boldsymbol{J} < \boldsymbol{J}_C$，磁通格子稳定

$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{J}_C$，磁通格子处于稳定的临界状态，$\boldsymbol{J}_C$ 值由钉扎力密度 $\boldsymbol{F}_p$ 决定。我们称 $\boldsymbol{J}_C$ 为非理想第二类超导体的体临界电流密度(或临界电流密度)，它不同于第一类超导体的 I_C，它仅表示非理想第二类超导体的非均匀磁通格子分布处于稳定的临界状态。如果我们设外加的传输电流是由体感应电流密度 $\boldsymbol{J}_s$ 所提供，则由(9-32)，(9-34)式和临界状态条件(9-51)式给出临界状态的非均匀磁通分布，即

$$\boldsymbol{J}_C = \boldsymbol{J}_{sc} = \frac{1}{\mu_0}(\nabla \times \boldsymbol{B})_C = -\frac{1}{\mu_0}\left(\frac{dB(x)}{dx}\right)_C \boldsymbol{j} = -\frac{\phi_0}{\mu_0}\left(\frac{dn(x)}{dx}\right)_C \boldsymbol{j} \tag{9-53}$$

显然，$\nabla \times \boldsymbol{B} > (\nabla \times \boldsymbol{B})_C$ 或 $dB(x)/dx > (dB(x)/dx)_C$ 时，磁通格子发生运动。磁通格子处于稳定的临界状态的非均匀分布为 $(\nabla \times \boldsymbol{B})_C$ 或 $(dB(x)/dx)_C$，其值由钉扎力决定。用(9-52)和(9-53)式将非理想第二类超导体的临界状态条件写为

$$\boldsymbol{F}_D = -\boldsymbol{F}_p = \boldsymbol{J}_C \times \boldsymbol{B} = \frac{1}{\mu_0}(\nabla \times \boldsymbol{B})_C \times \boldsymbol{B} \tag{9-54}$$

由于决定钉扎力密度 $\boldsymbol{F}_p$ 的因素很复杂,因此,从临界状态条件(9-51)式直接求解描述临界状态是很难实现的。毕恩 (Bean) 提出简化的临界态模型——毕恩模型[11]，如图 9-8 所示。设厚度为 $2d$ (在 x 轴上)的无限大平板样品,外磁场 $\boldsymbol{H}$ 平行于样品表面在 z 方向,则有

$$\boldsymbol{B} = B(x)\boldsymbol{k}$$

从而将(8-54)式化为

$$F_D = -F_p = J_C B(x) = -\frac{1}{\mu_0}\left(\frac{dB(x)}{dx}\right)_C B(x) \tag{9-55}$$

其中 J_C 在 y 方向，F_D 和 F_p 在 x 方向。毕恩假设体临界电流密度 J_C 是常数,即

$$J_C = C \tag{9-56}$$

由(9-53)式可得

$$-\frac{1}{\mu_0}\left(\frac{dB(x)}{dx}\right)_C = -\frac{\phi_0}{\mu_0}\left(\frac{dn(x)}{dx}\right)_C = C \tag{9-57}$$

从(9-55)式可见,毕恩假设相当于认为钉扎力密度 F_p 仅是 B 的一次函数，J_C 与 B 或外磁场 H 无关,这显然是很粗略的。B 与 x 的关系可写为

$$B(x) = \mu_0 H - \mu_0 C x = \mu_0 H - \mu_0 J_C x \tag{9-58}$$

图 9-8 表示毕恩模型所描述的临界状态的磁通格子分布与体临界电流密度分布。

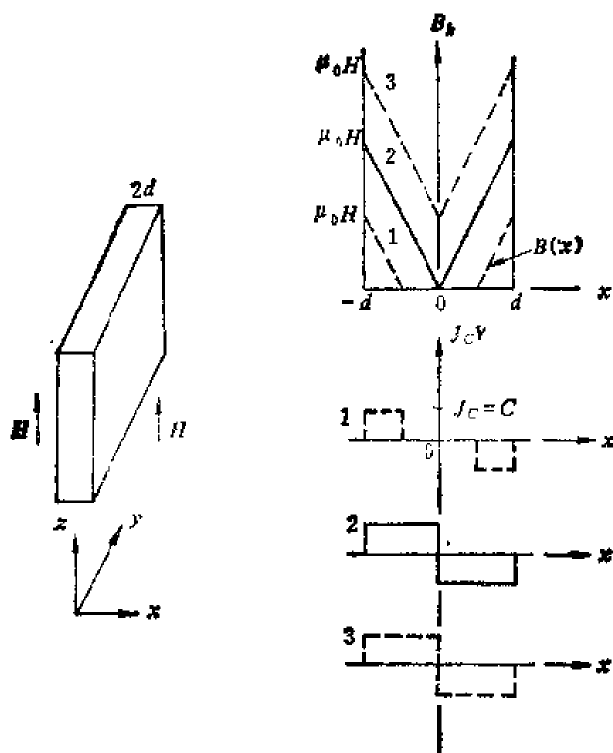


图 9-8 临界态的毕恩模型简化描述示意图

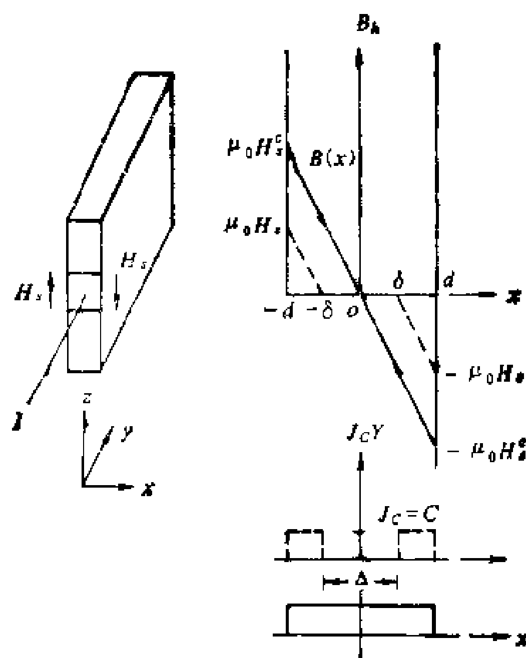


图 9-9 毕恩模型对零场下非理想第二类超导体无阻载流过程的说明

在外磁场H为零的条件下，用毕恩模型可对非理想第二类超导体的无阻载流过程进行说明，如图 9-9 所示。

图中的传输电流I是样品z方向单位长度内的电流值，因此在样品表面上形成自场为

$$H_s = \frac{I}{2\mu_0} \tag{9-59}$$

自场 H_s 的方向如图中箭头所示。因此，外加电流I增加，自场 H_s 也随之增加。当 $H_s > H_{C1}$ 后，样品进入混合态，其体内的临界状态分布 $B(x)$、J_C 如图中虚线所示，这时 $I < I_C$，磁通格子在体内穿透深度 $\delta < d$，无阻的传输电流I由δ范围内的体临界电流 J_C 提供，即

$$I = J_C \cdot 2\delta \cdot 1 \tag{9-60}$$

由图 9-9 还可看到，此时样品体内 $\Delta = 2d - 2\delta$ 区域，不存在非均匀磁通格子，因此无电流通过。当传输电流增加到 I_C 时，对应的自场为 H_s^c，如图中实线所示，这时磁通格子完全穿透样品，$\delta^c = d$，因此 I_C 由整个样品的体临界电流密度提供，即

$$I_C = J_C \cdot 2d \cdot 1 \tag{9-61}$$

这时，两侧反向平行的磁通线在样品中央相遇。由此可见，传输电流 $I \leqslant I_C$ 时，传输电流都是由体临界电流密度所提供的，对应于图 9-1 中不出现电压的零压段 $(0 - I_C)$。当 $I > I_C$ 时，即有 $J > J_C$，用(9-52)式可见磁通格子处于运动状态，对应于图 9-1 中出现电压V。同理，可以形象地说明有外磁场时，样品的无阻载流过程。但是由于毕恩模型假设 J_C 是与B无关的常数，因此不能说明 I_C 随外磁场H的变化。金（Kim）提出临界状态的金模型[12]，他假设 J_C 和B存在以下简单关系

$$J_C = \frac{C}{B(x) + B_0} \tag{9-62}$$

其中C和 B_0 为常数，B_0 保证 $B(x)$ 为零时，J_c 取有限值。由(9 53)式可得

$$-\frac{1}{\mu_0}\left(\frac{dB(x)}{dx}\right)_c=-\frac{\phi_0}{\mu_0}\left(\frac{dn(x)}{dx}\right)_c=\frac{C}{B(x)+B_0} \tag{9-63}$$

因此，将金模型对临界状态的描述表示在图 9-10 中。

比较图 9-10 与图 9-8，可看到毕恩模型与金模型的区别主要是外磁场的作用。金模型指出，当外磁场H增高（$H\leqslant H_{C2}$）时，体内磁感应强度分布趋于均匀，近似为 μ_0H；同时由于外磁场H增高，体临界电流密度 J_C 降低。由此可定性说明 I_C 随外磁场的升高而降低。但是，金模型的假设相当于假设钉扎力密度有下列简单关系

$$F_p=\left(\frac{C}{1+\frac{B_0}{B(x)}}\right) \tag{9-64}$$

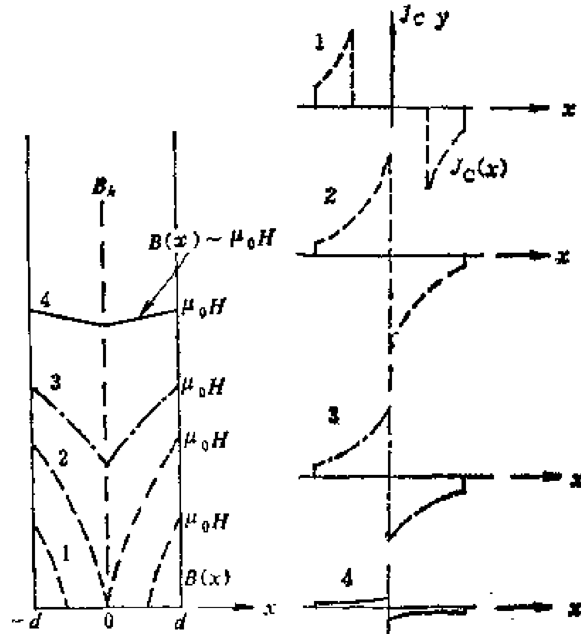


图 9-10　金模型对临界态的描述

这一假设仍然不能反映实际超导材料（非理想第二类超导体)中复杂的磁通钉扎情况。我们介绍这两个简化模型的目的是：对于非理想第二类超导体无阻载流过程，有一个简单的物理图象；对于磁通运动状态以至磁通跳跃现象，将要用到上述简化模型进行分析、讨论。

对于高场超导材料的研究，发现存在以下的“标度定律”，即

$$F_p=D\frac{B_{C2}(T)^n}{\kappa^m}f(b) \tag{9-65}$$

其中 D, n, m 是和超导材料有关的常数，κ 是京茨堡-朗道参量，$B_{C2}(T)=\mu_0H_{C2}(T)$，$f(b)$ 的具体形式由钉扎机理决定，$b=B/B_{C20}$ 对于 A15 型超导材料 Nb_3Sn，在高场区域，$f(b)$ 的形式为 $b^{-\frac{1}{2}}(1-b)^2$[13]。有关钉扎机理的研究还在发展之中。

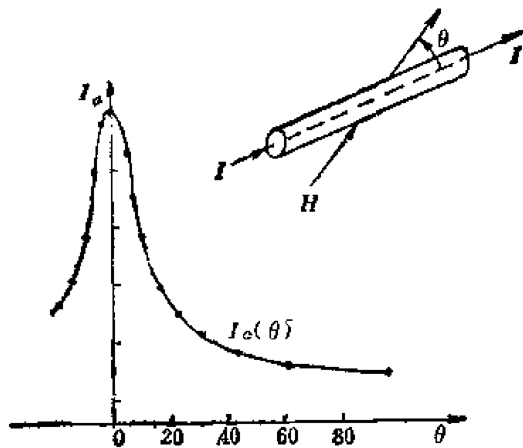


图 9-11　临界电流密度与外磁场取向的关系

四、临界态和外磁场取向条件

本章第一节中，在测量样品临界电流时，提到“横场”条件，即如图 9-1 所示，外磁场 $\boldsymbol{H}$ 与电流 $\boldsymbol{I}$ 垂直。在临界态基础上，对此进行说明。如图 9-11 所示，线状样品半径为 R，截面积为 $S=\pi R^2$，$\boldsymbol{H}$ 与 $\boldsymbol{I}$ 之间的夹角为 θ。用(9-61)式，有

$$I_C=J_CS \tag{9-66}$$

用(9-41)式，有

$$S\boldsymbol{F}_D=\boldsymbol{I}\times\boldsymbol{B} \tag{9-67}$$

其中定向传输电流 $\boldsymbol{I}=S\boldsymbol{J}$。设样品半径$R$很小，当外磁场 $H\gg H_{C1}$ 时，用金模型将体内磁

感应强度近似表示为 $\boldsymbol{B} \approx \mu_0\boldsymbol{H}$，则上式可写为

$$SF_D = \mu_0 HI\sin\theta \tag{9-68}$$

由此可见，在单位长度样品内，磁通格子所受到的驱动力 F_D 不仅和 H，I 的取值有关，而且和 $\boldsymbol{H}$ 的取向条件 θ 有关。由临界态条件(9-51)式确定临界电流 I_C，即

$$SF_D = -SF_p = \mu_0 HI_C\sin\theta \tag{9-69}$$

对于 Nb_3Sn 样品，实验测得 I_C 与 θ 的关系如图(9-11)所示，其中外磁场取确定值为 1.1×10^6A/m。由图可见，$\theta\to0$ 时的 I_C 远大于 $\theta\to90°$ 时的 I_C，这是由于对于确定的 I 和 H 值，θ 角越小，形成的驱动力越小所致(见(9-68)式)。在 θ 角小时，增加传输电流 I 值从而提高驱动力，直到驱动力与钉扎力平衡定义 I_C。因此，同一样品的 $I_C(0°) > I_C(90°)$。

第四节　磁通格子运动过程中的受力问题与磁通流阻

在非均匀磁通格子分布的临界状态讨论中，我们提到，若驱动力密度强于钉扎力密度，则磁通格子处于运动状态。我们称之为磁通流动，对应于图 8-1 中 $I > I_C$ 时出现电压 V 的状态，令磁通流动所产生的电阻

$$R_f = \frac{V}{I - I_C} \tag{9-70}$$

并称为磁通流阻。

一、磁通格子运动中的受力问题

为了讨论磁通流动引起的磁通流阻 R_f，首先要分析磁通格子运动中的受力问题。显然，它比非均匀磁通格子的临界状态受力问题更复杂一些。我们试图用驱动力形式上和劳伦兹力相同，注意它是作用在磁通格子上的力，在劳伦兹力普遍表达形式基础上讨论，即用

$$\boldsymbol{F}_D = \boldsymbol{f} = \rho\boldsymbol{E} + \rho\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B} \tag{9-71}$$

其中 ρ 是单位体积带电体的带电量，$\boldsymbol{E}$,$\boldsymbol{B}$ 是其运动的空间内存在的电、磁场，$\boldsymbol{v}$ 是带电体相对于磁场 $\boldsymbol{B}$ 的运动速度(见曹昌祺著《电动力学》)。磁通格子的运动情况如图 9-12 所示。令单位体积中的电子相对于地的定向运动速度为 $\boldsymbol{v}_e$，即有 $\boldsymbol{J} = \rho_e\boldsymbol{v}_e$；磁通格子相对于地的运动速度为 $\boldsymbol{v}_B$，则(9-71)式中的 $\boldsymbol{v}$ 为

$$\boldsymbol{v} = \boldsymbol{v}_e - \boldsymbol{v}_B \tag{9-72}$$

同时，考虑到磁通格子运动时，没有外加的电场 $\boldsymbol{E}$，则(9-71)式可写为

$$\boldsymbol{F}_D = \rho_e(\boldsymbol{v}_e - \boldsymbol{v}_B)\times\boldsymbol{B} \tag{9-73}$$

当磁通格子处于稳定的临界状态时，则有 $\boldsymbol{v}_B = 0$，因此得到与(9-41)式相同的 $\boldsymbol{F}_D$ 表达式

$$\boldsymbol{F}_D = \rho_e\boldsymbol{v}_e\times\boldsymbol{B} = \boldsymbol{J}\times\boldsymbol{B} \tag{9-74}$$

当磁通格子处于运动状态时，$\boldsymbol{v}_B \neq 0$，则有

$$\boldsymbol{F}_D = \rho_e\boldsymbol{v}_e\times\boldsymbol{B} - \rho_e\boldsymbol{v}_B\times\boldsymbol{B} \tag{9-75}$$

$\boldsymbol{v}_B \neq 0$ 表示由磁通格子构成的磁场，相对于其所在静止的超导体存在相对运动速度。令磁场相对于超导体的速度为 $+\boldsymbol{v}_B$，则超导体相对于磁场的速度为 $-\boldsymbol{v}_B$，因此，由于磁通流动而感生的电场为

$$\boldsymbol{E} = -\boldsymbol{v}_B \times \boldsymbol{B} \tag{9-76}$$

代入(8-75)式，可得

$$\boldsymbol{F}_D = \rho_c \boldsymbol{E} + \rho_c \boldsymbol{v}_e \times \boldsymbol{B} = \rho_c(-\boldsymbol{v}_B \times \boldsymbol{B}) + \boldsymbol{J} \times \boldsymbol{B} \tag{9-77}$$

其中第一个等式说明，磁通格子运动中所受的驱动力，形式上和普遍的劳伦兹力相同，其中的 $\boldsymbol{E}$ 是由于磁通流动而感生的。第二个等式说明，磁通格子运动时所受的驱动力比磁通格子处于稳定临界状态时所受的驱动力增加一项

$$\rho_c(-\boldsymbol{v}_B \times \boldsymbol{B}) = \rho_c \boldsymbol{E}$$

这是由磁通运动感生出的附加的驱动力，称为磁感应力 (magnus force)。

当驱动力密度大于钉扎力密度，$I > I_C$，由图 9-1 可见，出现稳定的电压为 V，因此我们假设磁通格子以粘滞流动方式在超导体内流动，用稳定磁通粘滞流动方程确定其稳定流动速度 $\boldsymbol{v}_B$。令单位体积磁通格子所受到的粘滞力 $\boldsymbol{F}_\eta$ 为

$$\boldsymbol{F}_\eta = -\eta n \boldsymbol{v}_B = -\eta \frac{B}{\phi_0} \boldsymbol{v}_B \tag{9-78}$$

其中 η 是磁通粘滞流动的粘滞系数，n 为磁通密度，第二个等号用到 $B = n\phi_0$。磁通格子运动中的受力情况表示在图 9-12 中。

当磁通格子运动方向与外加电流方向成 θ 角时，单位体积磁通格子在 $\boldsymbol{v}_B$ 的反方向受到钉扎力密度 $\boldsymbol{F}_p$ 和粘滞力 $\boldsymbol{F}_\eta$ 的作用，在 $\boldsymbol{v}_B$ 方向的驱动力 $\boldsymbol{F}_D = \boldsymbol{J} \times \boldsymbol{B} + \rho_c \boldsymbol{E}$。由图可知，磁感应力 $\rho \boldsymbol{E}$ 在 $\boldsymbol{v}_B$ 方向起附加驱动力的贡献与 θ 角有关。则将稳定磁通格子粘滞流动方程表示为

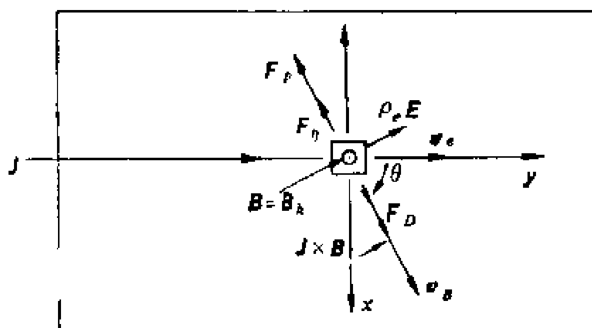


图 9-12　磁通格子流动中受力的示意图

$$\boldsymbol{F}_D + \boldsymbol{F}_p + \boldsymbol{F}_\eta = 0$$

$$\text{或}\quad (\boldsymbol{J} \times \boldsymbol{B} + f(\theta)\rho_c \boldsymbol{E}) + \boldsymbol{F}_p + \boldsymbol{F}_\eta = 0 \tag{9-79}$$

其中 $f(\theta)$ 是和 θ 角有关的参量。为了说明磁通流阻 R_f，设磁通格子仅在传输电流的垂直方向运动，即 $\theta = 90°$，有

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{B} &= B\boldsymbol{k} \\ \boldsymbol{v}_e &= v_e \boldsymbol{j} \text{ 或 } \boldsymbol{J} = J\boldsymbol{j} \\ \boldsymbol{v}_B &= v_B \boldsymbol{i} \end{aligned}\right\} \tag{9-80}$$

由图可见，此时磁感应力的驱动贡献为零，取 $f(\theta) = 0$ 则得到 x 方向的稳定磁通粘滞流动方程为

$$JB - J_C B - \frac{B}{\phi_0} \eta v_B = 0 \tag{9-81}$$

得到上式时用到(9-52)和(9-78)式，进而可得

$$v_B = \frac{\phi_0 (J - J_C)}{\eta} \tag{9-82}$$

用(9-76)式可知，仅存在 y 方向的电场，即

$$\begin{aligned} E_y &= v_B B \\ E_x &= 0 \end{aligned} \tag{9-83}$$

由(9.82)和(9.83)式，可得

$$E_y = (J - J_C)\rho_f \tag{9-84}$$

其中 $\rho_f = \phi_0 B/\eta$，称为磁通流阻率。

$$V = (I - I_C)R_f \tag{9-85}$$

其中 $R_f = \rho_f L/A$ 称为磁通流阻，L 为样品 y 方向长度，A 为样品的截面积。这一磁通流动状态对应于图 9-1 中出现电压的第二阶段。由(9-76)式，我们还可以看到，当磁通格子运动方向与电流方向成某一角度 $\theta(<90°)$ 时，则不仅有 E_y 和 V_y，而且存在 E_x 和 V_x。这种情况与半导体中的霍耳效应类似，在垂直电流方向，产生了磁通格子运动感生的电场。在超导体的实验中也观察到类似的现象。

二、实验结果与磁通流动功率损耗

在上述磁通格子运动中受力问题的讨论中，我们未提及温度，实际上温度对钉扎力密度是有影响的。因此，应当指出上述讨论是在温度为零 K 的条件下进行的。我们考虑外磁场 H 达到 H_{C2} 即 B 达到 B_{C2} 时，样品转变为正常态用(9-84)式中磁通流阻率 ρ_f 的表达式，可以写出样品处于正常态时的电阻率 ρ_N 为

$$\rho_N = \phi_0 B_{C2}(0)/\eta \tag{9-86}$$

则有

$$\frac{\rho_f}{\rho_N} = \frac{\mu_0 H}{\mu_0 H_{C2}(0)} = \frac{B}{B_{C2}(0)} \tag{9-87}$$

其中 H_{C2} 和 B_{C2} 后面括号中的零表示温度为零 K。对于 J_C 较低的 $Nb_{0.73}Ta_{0.27}$ 样品，实验测得 $\mu_0 H$ 与 ρ_f/ρ_N 的关系曲线，如图 9-13 所示。图中 $t = T/T_C$。当温度很低，t 很小时，可见实验结果在很宽的磁场范围内与(9-87)式一致。但是，应当指出，对于 J_C 很高的样品实验上观察不到磁通流动过程，即图 9-1 中不出现 $R_f = V/(I - I_C)$ 的阶段，当 $I = I_C$ 时 $I - V$ 特性曲线直接由零压阶段跳到 $V = R_N I$ 直线上，转变为正常态。这和样品温度升高，磁通线大量涌入体内有关。因此，需要分析磁通流动引起的功率损耗问题。

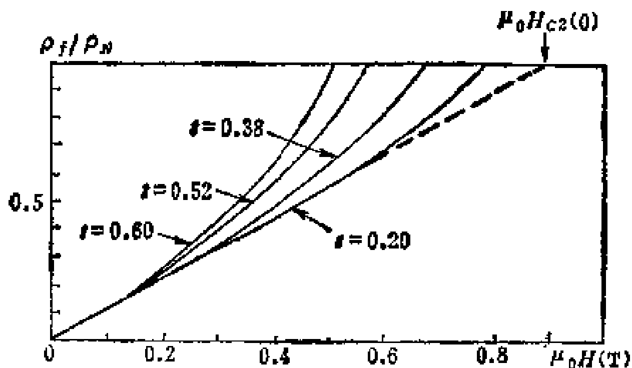


图 9-13　磁通流阻率与温度、外磁场的关系[16]

如图 9-12 所示，如果磁通格子仅在传输电流的垂直方向运动，用(9-80)和(9-83)式，则单位体积超导体的功率损耗可写为

$$W = EJ \tag{9-88}$$

由磁通粘滞流动物理图象考虑，驱动力对于单位体积磁通格子在单位时间内所作的功为

$$F_D v_B = W_B \tag{9-98}$$

用(9-81)，(9-83)和(9-84)式，可将(9-89)式改写为

$$W_B = J_C E + (J - J_C)^2 \rho_f = JE \tag{9-90}$$

其中第二个等号与(9-88)式比较，可知稳定的磁通格子粘滞流动中，驱动力克服钉扎力和粘滞

力单位时间内所作的功，是超导体功率损耗的来源。当 J_c 很低时，由(9-90)式第一个等号略去 J_c，则有

$$W = W_B = J^2\rho_f \tag{9-91}$$

当 J_c 很高时，则有

$$W = W_B = J_cE + (J - J_c)^2\rho_f$$

因此，磁通格子在运动过程中，单位体积在 dt 时间内的发热量 $d\theta = W dt$ 是不可忽视的，它可能引起样品在很短时间内温度升高到 T_c，从而失去超导电性转变为正常态。

第五节　磁不稳定性——磁通跳跃

对于非理想第二类超导体的混合态，外磁场升高，体内磁感应强度增大，由 $B(x) = n(x)\phi_0$，仍然可理解为体内磁通密度 n 相应增加。因此外磁场升高磁通线进入体内的过程，可以认为是一种磁扩散过程。对于实用超导材料 NbTi、Nb_3Sn 都有很高的 J_c，因此在磁通线进入体内的运动过程中，伴随着发热过程(见上节最后所述)。因而对于实用超导材料，应考虑到它们的导热、导磁性质问题。

令 $\boldsymbol{B} = B(x)\boldsymbol{k}$，则有简化的磁扩散方程

$$\frac{\partial B}{\partial t} - D_m\frac{\partial^2 B}{\partial x^2} = 0 \tag{9-92}$$

其中 $D_m = \rho/\mu_0$ 称为磁扩散率(ρ 是电阻率)。外磁场进入样品体内并达到平衡所需的时间为

$$\Delta t_m \propto 1/D_m$$

因此，D_m 表示磁扩散速度。伴随发热过程引起温度升高 ΔT，用一维的热传导方程有

$$\frac{\partial(\Delta T)}{\partial t} - D_Q\frac{\partial^2(\Delta T)}{\partial x^2} = 0 \tag{9-93}$$

其中 $D_Q = K/C$ 称为热扩散率(K 是热传导率，C 是比热)。温度升高 ΔT 消失，样品与环境温度达到热平衡所需的时间为

$$\Delta t_Q \propto 1/D_Q$$

因此，D_Q 表示热扩散速度。为了看出实用超导材料的导磁、导热性质，列表如表 9-1。

表　9-1

	Nb_3Sn	NbTi	Cu
K (mW/cm·K)	0.4	1.2	7×10^4
C (mJ/cm^3·K)	1.13	1.01	0.89
ρ (μΩ·cm)	26*	24*	0.03
D_Q (cm/s)	~0.4	~10	$\sim8\times10^4$
D_m (cm s)	$\sim2\times10^5$	$\sim2\times10^5$	~2.5

* 星号为正常态时的电阻率。

由表可知，实用超导材料 Nb_3Sn 和 NbTi 的热扩散率比纯铜的热扩散率要小约三个数量级，即实用超导材料的热扩散速度很低；而磁扩散则相反，即实用超导材料的磁扩散速度很高。

$$D_m \gg D_Q$$

因此，磁通线很快进入体内的高速磁扩散过程中，伴随的发热温升不可能通过热扩散很快达到热平衡。同时对于实用超导材料，由图 9-3(a) 可知存在 $(\partial J_C(T)/\partial T)_H < 0$，即温升将引起 J_C 降低，由(9-52)式进而可看出温升将引起钉扎力密度的降低。上述两方面实用超导材料的物理性质，使得实用超导材料产生磁不稳定性，即磁通跳跃问题。

一、磁通跳跃实验之一

用管状 Nb_3Sn 样品，如图 8-14(a) 所示，均匀外磁场 $\boldsymbol{H}$ 平行于样品的轴线。当外磁场增加时，测量 Nb_3Sn 管内轴线中心 A 点的磁感应强度 B，得到 H 与 B 的关系曲线，如图 9-14(b) 所示。由图 9-14(b) 可知，在外磁场增加过程中，当 $H = H'$（或 H''）时，测得 A 点的磁感应强度为 $B = \mu_0 H'$（或 $\mu_0 H''$）。这表明，外磁场取上述特定值时，其临界态的磁通分布是不稳的，如图 8-14(c) 中虚线所示，出现磁通线大量突然涌入体内的脉动过程。由此可见，用毕恩模型可看到这种磁通脉动过程，但是由于它没有考虑到导热、导磁性质和 J_C 随 T 的变化，因此不能说明产生磁通脉动（跳跃）的原因。

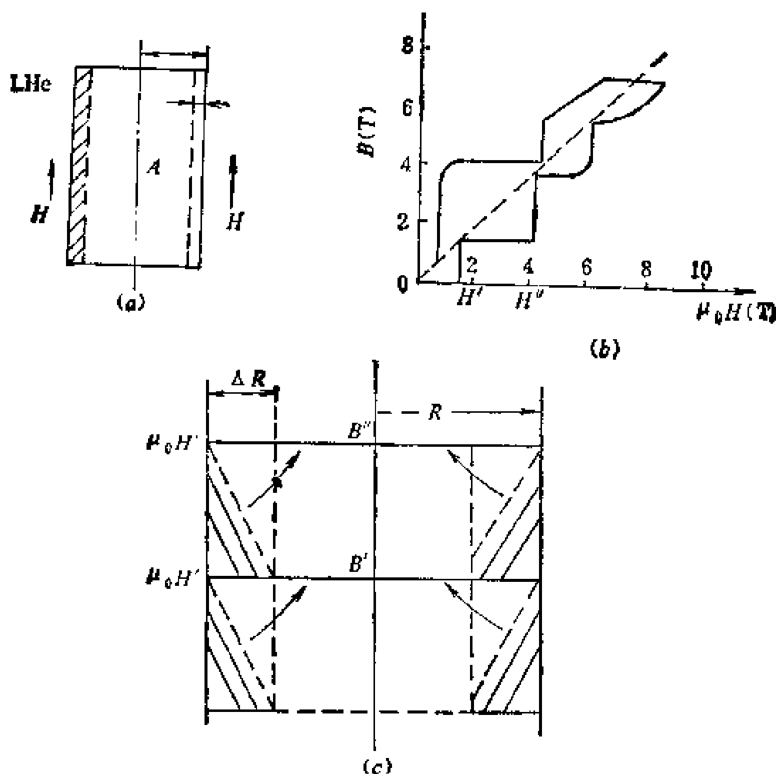


图 9-14 磁通跳跃实验之一[7]

二、磁通跳跃实验之二

对于实用超导材料磁扩散过程伴随着温升和热扩散过程因此，设计另一个实验，同时观察磁通线大量突然涌入体内及其所伴随的温升。如图 9-15(a) 所示，在圆柱形 NbZr 样品上绕制探测线圈，其 AB 端测量探测线圈上的电压变化；在样品上放置一支低温温度计监测样品的温度变化。外磁场 $\boldsymbol{H}$ 平行于样品的轴线，当外磁场以 $\frac{dH}{dt} = 1.7 \times 10^4 \text{Gs/min}$ 增加时，同

时测量样品上的温度变化 ΔT 与探测线圈上的电压变化 ΔV。$\Delta V = N\frac{d\phi}{dt}$,其中$N$是探测线圈的匝数,$d\phi$ 是样品内磁通量的变化。ΔT、ΔV 和外磁场H的关系如图 9-15(b) 所示。

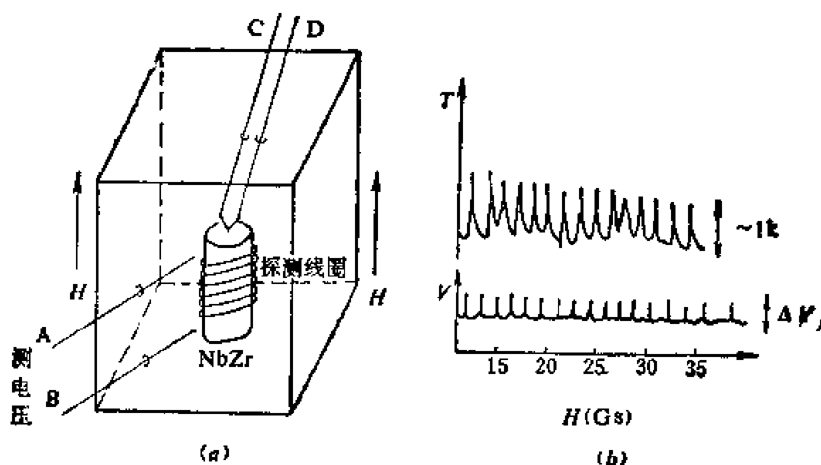


图 9-15 磁通跳跃实验之二[5]

由图 9-15(b) 可以看出,对于外磁场H而言,出现了一系列等距离的电压脉冲(即一系列磁通跳跃,磁扩散很快,因此脉冲很锐),与此相对应出现一系列温升脉冲(热扩散慢,因此脉冲有一定的宽度)。这些等距离的脉冲说明,存在某个确定的外磁场值 H_{fj},当外磁场 $H = nH_{fj}$ (n 取 1 以上整数)时,发生磁通跳跃。当外磁场的增加速度降至 $\frac{dH}{dt} = 5$ K Gs/min 时,仍然观察到类似的结果,而且在相同的磁场间距内,脉冲数目保持不变,即 H_{fj} 的取值与外磁场的增加速度无关,称 H_{fj} 为磁通跳跃的临界场。我们需要分析产生磁通跳跃的原因,从而提出克服实用超导材料发生磁通跳跃的方法。

三、在毕恩模型基础上的分析

设厚度为 $2d$ 的无限大平板样品,外磁场平行于板面在 z 方向(即在垂直于外磁场方向上的样品尺度为 $2d$)。样品内的临界态分布 $B(x)$ 和 J_C 用毕恩模型画在图 9-16(a) 中。其中实线表示温度为 T_0 时的临界态分布,用(9-58)式,有

$$B(x) = \mu_0 H - \mu_0 J_C x$$

我们考虑存在某种非常微小的原始扰动,使得样品上的温度发生趋于零的原始温升 ΔT_0,即温度由 T_0 变为 $T_0 + \Delta T_0$。此时的临界态分布由图中虚线所示。由图 8-16(b) 可以看出,磁通线在体内的穿透深度由 δ 增加到 $\delta + \Delta\delta$。

下面我们计算 $B(x)$ 由实线到虚线,即由于原始温升 ΔT_0 使磁通线向体内运动所产生的热量。考虑到 $D_m \gg D_Q$,近似为绝热过程上述发热量全部用来加热超导体,使其温升为 ΔT_1。用(9-58)式,有

$$\Delta B(x) = \mu_0 \Delta J_C x \tag{9-94}$$

其中 ΔJ_C 是原始温升 ΔT_0 造成的 J_C 降低量。如图 8-16(b) 所示,磁通线由表面进入体内,在 x 处单位长度 MN 上切割的磁通量为

$$\Delta\phi(x) = \int_x^{\delta+\Delta\delta} \Delta B(x) dx \tag{9-95}$$

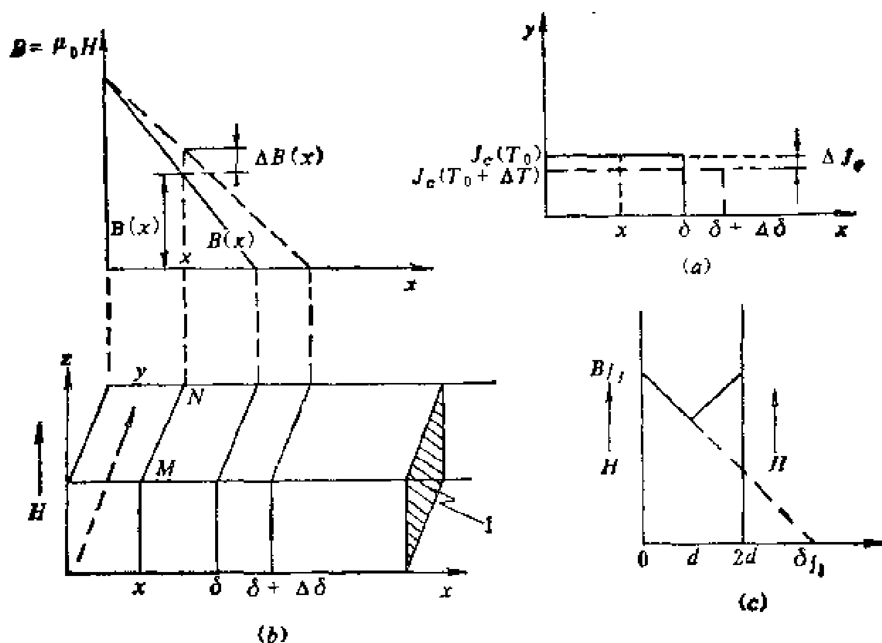


图 9-16　用毕恩模型对磁通跳跃的说明

原始温升 ΔT_0 趋于零,因此可略去小量 $\Delta\delta$, 积分得到

$$\Delta\phi(x)=\frac{\mu_0}{2}(\delta^2-x^2)\Delta J_C \tag{9-96}$$

在 x 处 MN 上的感生电场为

$$E(x)=\Delta\phi(x)/\Delta t \tag{9-97}$$

其中 Δt 是 $B(x)$ 由实线到虚线所需的时间,磁扩散速度很快,因此 Δt 是很小的。x 处的发热功率为 $w(x)=J_C(T_0+\Delta T_0)E(x)$, 略去小量 ΔJ_C, 则有

$$w(x)=J_C(T_0)E(x) \tag{9-98}$$

其中 $J_C(T_0)$ 是温度为 T_0 时的临界电流密度。因此磁通分布 $B(x)$ 由实线到虚线过程中,对应磁通线向体内运动,引起的总发热功率为

$$W=\int_0^\delta E(x)J_C(T_0)\,dx \tag{9-99}$$

如图9-16(b)所示,对于单位面积平板样品,深度为 δ 的体积内求平均,得到单位体积发热功率为

$$\bar{w}=W/1\cdot\delta \tag{9-100}$$

由此得到单位体积样品在 Δt 时内的平均发热量为

$$\Delta Q_1=\bar{w}\Delta t \tag{9-101}$$

用(9-96),(9-97),(9-98),(9-99)和(9-100)式,可将(9-101)式写为

$$\Delta Q_1=\frac{1}{\delta}\int_0^\delta\frac{\mu_0}{2}(\delta^2-x^2)\Delta J_C J_C(T_0)dx \tag{9-102}$$

取 J_C-T 曲线近似为直线关系,有

$$\frac{\partial J_C(T)}{\partial T}=\frac{\Delta J_C}{\Delta T_0} \tag{9-103}$$

$B-x$ 关系用毕恩模型,有

$$J_C(T_0) = B/\mu_0\delta \tag{9-104}$$

用(9-103)和(9-104)式消去(9-102)式中的 ΔJ_C 和 δ，得到

$$\Delta Q_1 = \frac{B^2}{3\mu_0 J_C(T_0)}\left(\frac{\partial J_C(T)}{\partial T}\right)\Delta T_0 \tag{9-105}$$

考虑绝热近似，设样品比热为 c，则趋于零的温升 ΔT_0 引起磁通流动从而造成的温升 ΔT_1 为

$$\Delta T_1 = \frac{B^2}{3\mu_0 c J_C(T_0)}\left(\frac{\partial J_C(T)}{\partial T}\right)\Delta T_0 \tag{9-106}$$

令实用超导材料的特征温度 T_A 为

$$T_A = J_C(T_0)\Big/\left(\frac{\partial J_C(T)}{\partial T}\right) \sim T_C - T_0 \tag{9-107}$$

T_A 的量纲为温度（K），同时反映超导材料的临界电流与临界电流随温度变化的性质。进而可得

$$\Delta T_1 = \frac{B^2}{3\mu_0 c T_A}\Delta T_0 \tag{9-108}$$

当 $\Delta T_1 \leqslant \Delta T_0$ 时，磁通分布 $B(x)$ 是稳定的；当 $\Delta T_1 > \Delta T_0$，则表示存在趋于零的原始温升 ΔT_0，引起 J_C 降低(即钉扎力降低)，磁通流动造成进一步更高的温升，随着时间的延长以此恶性循环下去，最后使超导体失去超导电性。因此，用 $\Delta T_1 = \Delta T_0$ 定义发生磁不稳定性的临界场 H_{fj}。由(9-108)式得到

$$H_{fj} = \left(\frac{3c}{\mu_0}T_A\right)^{1/2} \tag{9-109}$$

若用(9-103)和(9-104)式消去(9-102)式中的 ΔJ_C 和 B，则同上述推导得到

$$\Delta T_1 = \frac{\mu_0 J_C^2(T_0)\delta^2}{3cT_A}\Delta T_0 \tag{9-110}$$

由此得到，在垂直于外磁场方向的样品尺度，发生磁通跳跃的临界值为

$$\delta_{fj} = \left(\frac{3c}{\mu_0 J_C^2(T_0)}T_A\right)^{1/2} = H_{fj}/J_C(T_0) \tag{9-111}$$

如图 9-16(c) 所示，$d < \delta_{fj}$ 时，磁通分布是稳定的，即不发生磁通跳跃。现给出 Nb_3Sn 和 NbTi 的 H_{fj} 和 δ_{fj} 值如表 9-2 所示。

表 9-2

	H_{fj} (kGs)	δ_{fj} (μm)
Nb_3Sn	~24	~10
NbTi	~1.1	~23

如果对于实用超导材料 Nb_3Sn 和 NbTi，在垂直于外磁场方向的尺度 d 小于 δ_{fj} 时，即 Nb_3Sn 材料的 $d < 10\mu m$，NbTi 材料的 $d < 23\mu m$，则可以克服磁通跳跃的发生。

四、从热传导方程考虑的磁不稳定性判据

用有热产生的热传导方程[14]。

$$c\frac{\partial T}{\partial t} - K\nabla^2 T = F(x,y,z,t) \tag{9-112}$$

其中 c 是比热，K是热导率，$F(x,y,z,t)$ 是单位体积单位时间内产生的热量(见郭敦仁著《数学物理方法》§ 12.3)。对于超导材料而言，存在温升 ΔT 和磁通流动造成的发热率，即有

$$c\frac{\partial(\Delta T)}{\partial t} - K\nabla^2(\Delta T) = F(x,y,z,t) \tag{9-113}$$

如果通过热扩散使温升 ΔT 随时间的变化为负，即存在

$$\frac{\partial(\Delta T)}{\partial t} < 0 \tag{9-114}$$

则温升 ΔT 随时间的增加而降低，因此，超导材料处于不发生磁通跳跃的磁稳定状态。

用(9-53)式有

$$(\nabla \times \boldsymbol{B})_C = \mu_0 \boldsymbol{J}_C \tag{9-115}$$

磁通流动引起磁通流阻率 ρ_f，感生的电场为 $\boldsymbol{E}$，令非超导的电流密度 $\boldsymbol{J}$ 为

$$\boldsymbol{J} = \frac{\boldsymbol{E}}{\rho_f} \tag{9-116}$$

温升 ΔT 对于临界电流密度 $\boldsymbol{J}_C$ 的降低作用表示为

$$\boldsymbol{J}_C(T_0 + \Delta T) = \boldsymbol{J}_C(T_0) - \Delta \boldsymbol{J}_C \tag{9-117}$$

其中

$$|\Delta \boldsymbol{J}_C| = \left|\frac{\partial \boldsymbol{J}_C}{\partial T}\right| \Delta T$$

温升 ΔT 对于磁感应强度 $\boldsymbol{B}$ 引起的变化为 $\Delta \boldsymbol{B}$，注意到温升后的电流密度为 $\boldsymbol{J}$ 加 $\boldsymbol{J}_C(T_0 + \Delta T)$，则有

$$\nabla \times (\boldsymbol{B} + \Delta \boldsymbol{B}) = \mu_0(\boldsymbol{J}_C(T_0 + \Delta T) + \boldsymbol{J}) \tag{9-118}$$

用(9-115)，(9-116)和(9-117)式，将上式化为

$$\nabla \times (\Delta \boldsymbol{B}) = \mu_0\left(-\Delta \boldsymbol{J}_C + \frac{\boldsymbol{E}}{\rho_f}\right) \tag{9-119}$$

感生电场可表示为

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{\partial}{\partial t}\Delta \boldsymbol{B} \tag{9-120}$$

磁通流动造成的、单位体积单位时间内产生的热量为

$$F(x,y,z,t) = \boldsymbol{E} \cdot (\boldsymbol{J}_C(T_0 + \Delta T) + \boldsymbol{J}) = \boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{J}_C(T_0) \tag{9-121}$$

得到第二等式时用到(9-117)式，并略去小量 $\boldsymbol{J}$ 和 $\Delta \boldsymbol{J}_C$，将(9-121)式代入(9-113)式，并用(9-117)式，则可将(9-113)式写为

$$\frac{\partial(\Delta T)}{\partial t} = \frac{D_m}{c}\boldsymbol{J}_C(T_0) \cdot (\nabla \times (\Delta \boldsymbol{B})) + D_Q\nabla^2(\Delta T) + \frac{D_m}{\lambda^2}\Delta T \tag{9-122}$$

其中 $D_m = \rho_f/\mu_0$ 为磁扩散率，$D_Q = K/c$ 为热扩散率，

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{\mu_0}{c}\boldsymbol{J}_C(T_0)\left|\frac{\partial \boldsymbol{J}_C}{\partial T}\right| \tag{9-123}$$

为了化简(9-122)式中的第一项，将(9-121)式代入(9-113)式，并考虑为绝热过程，则有

$$c\frac{\partial(\Delta T)_a}{\partial t}=J_C(T_0)\cdot E \tag{9-124}$$

ΔT 的下标 a 表示绝热过程的温升。用(9-120)式，有

$$\nabla\times\nabla\times E=-\frac{\partial}{\partial t}\nabla\times(\Delta B) \tag{9-125}$$

注意到 $J_C(T_0)$ 为常数，则可将(9-124)式表示为

$$c\frac{\partial}{\partial t}\nabla^2(\Delta T)_a=J_C(T_0)\cdot\frac{\partial}{\partial t}\nabla\times(\Delta B) \tag{9-126}$$

积分上式，并注意到初始条件：$t=0$ 时，有 $(\Delta T)_a=0$; $\Delta B=0$ 则得

$$\nabla^2(\Delta T)_a=J_C(T_0)\cdot(\nabla\times(\Delta B))/c \tag{9-127}$$

因此，可化简(9-122)式的第一项，将(9-122)式表示为

$$\frac{\partial(\Delta T)}{\partial t}=D_m\nabla^2(\Delta T)_a+D_Q\nabla^2(\Delta T)+\frac{D_m}{\lambda^2}\Delta T \tag{9-128}$$

用(9-93)式，并考虑到 $(\Delta T)_a>\Delta T$，用负值较小的 $\nabla^2(\Delta T)$ 代替取负值大的 $\nabla^2(\Delta T)_a$，则由上式得到

$$\frac{\partial(\Delta T)}{\partial t}<D_m\nabla^2(\Delta T)+D_Q\nabla^2(\Delta T)+\frac{D_m}{\lambda^2}\Delta T \tag{9-129}$$

令 $D_m\nabla^2(\Delta T)+D_Q\nabla^2(\Delta T)+\frac{D_m}{\lambda^2}\Delta T<0$，得到 $\frac{\partial(\Delta T)}{\partial t}<0$ 的充分条件为（存在温升但它随时间增加而衰减）

$$\frac{D_m}{\lambda^2}<k^2(D_m+D_Q) \tag{9-130}$$

其中

$$k^2=-\nabla^2(\Delta T)/\Delta T \tag{9-131}$$

由前述(9-114)式的讨论，可知(9-130)式为磁通稳定（不发生磁通跳跃）的判据式。结合具体问题的边界条件，由(9-131)式可定出一系列 k 值，取其中的最小值，代回判据式(8-130)，则可得到 H_{fj}。

以半无限大样品（占满 $x>0$ 空间）为例。(9-131)式化简为

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}(\Delta T)+k^2(\Delta T)=0 \tag{9-132}$$

其解可写为

$$\Delta T=a_n\sin k_n x+b_n\cos k_n x \tag{9-133}$$

设样品表面是绝热面，即有边界条件

$$\left.\frac{\partial(\Delta T)}{\partial x}\right|_{x=0}=0 \tag{9-134}$$

由此可看出，(9-133)式中的 $a_n=0$。略去小量 $\Delta\delta$ 则有 $x=\delta$ 处的 $B(\delta)=0$，因此在 $x=\delta$ 处不出现温度升高，即有边界条件

$$\Delta T/_{x=\delta}=0 \tag{9-135}$$

将(9-135)式代入(9-133)式，则有

$$k_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{\delta},\quad n=0,1,2\cdots$$

取其最小值 $k_s = \pi/2\delta = \pi/2\delta_{fj}$ 代回(9-130)式，并用(9-107)和(9-123)式，则最后得到

$$H_{fj} = J_C\delta_{fj} < \left(\pi^2 c T_A \frac{1 + \dfrac{D_Q}{D_m}}{4\mu_0} \right)^{1/2} \tag{9-136}$$

其中第一个等号用到毕恩模型。由于实用超导材料的 $D_Q \ll D_m$，略去 D_Q/D_m 项，则进而得到与用毕恩模型分析完全相似的结果，即

$$H_{fj} < \left(\frac{\pi^2 c}{4\mu_0} T_A \right)^{1/2} \tag{9-137}$$

由(9-136)式，可以看出导磁、导热性质对磁不稳定性的作用。减低磁扩散率 D_m，增高热扩散率 D_Q，对于提高磁通跳跃的临界场 H_{fj} 是有利的。如果 D_Q 远大于 D_m，则 H_{fj} 很高，可能大于 H_{C2}，从而不存在磁通跳跃问题。

第六节　超导磁体简介[19]

本小节仅介绍超导磁体的稳定化问题。以轴对称的螺旋管式超导磁体为例，说明超导磁体中普遍存在的物理问题。在此基础上简述超导磁体稳定化原理的物理考虑。

一、超导磁体的提前失超现象

选用一根超导材料，绕制成轴对称的螺旋管式超导磁体，其几何尺寸和匝数如图 9-17 右上图所示。根据磁体的几何尺寸和匝数，能够计算出磁体中心磁感应强度 B_0 与最接近磁体

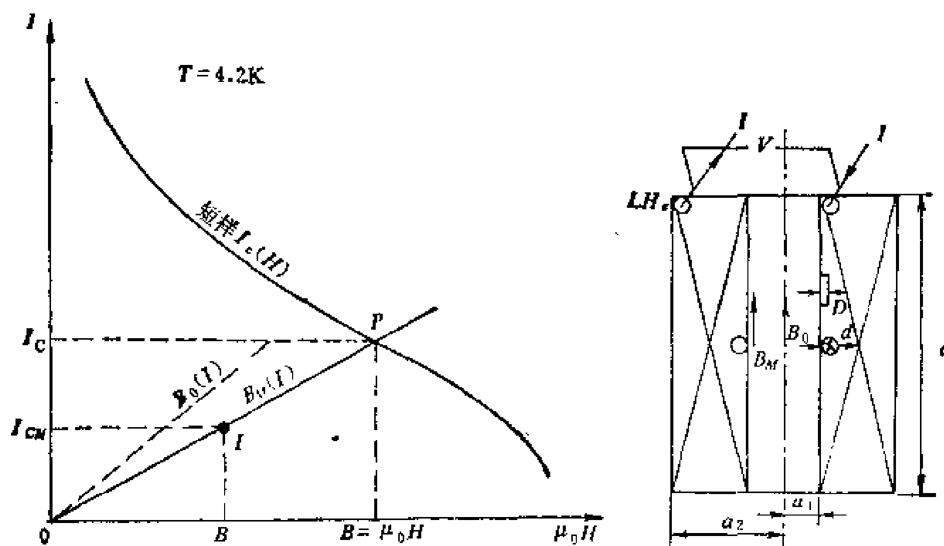


图 9-17　超导材料的载流特性和超导磁体的工作曲线

内壁处的磁感应强度 B_M，即有

$$\begin{aligned} B_0 &= AI \\ B_M &= BI \end{aligned} \tag{9-138}$$

其中 A、B 是和磁体几何尺寸、匝数有关的系数 ($B > A$)。I 为通过磁体的传输电流。显然，I 增加使得 B_0 和 B_M 增加，如图 9-17 左图中直线表示。在所选用的超导材料上，截

取短样品，在 4.2K 下测试其无阻载流特性曲线（$I_C(H)$），代表所用超导材料的性能水平，也作于图 9-17 左图中。

当增加超导磁体的电流 I 时，对于磁体内壁的超导材料而言，其内磁场 $B_M = \mu_0 H$，传输电流 I 都在沿着图中 $B_M(I)$ 直线增加。直到 P 点，磁体内壁的超导材料达到所用超导材料的临界电流 $I_C(H)$ 水平。将自感很小的超导磁体浸泡在液氦中，以很慢的速度增加电流 I（即 dI/dt 很小，dI/dt 又称为励磁速度），进行超导磁体实验。如图 9-17 右图所示，以超导磁体两端突然出现电压 V 时的电流值，定义为超导磁体的失超电流（即超导磁体失去超导电性的临界电流）I_{CM}。实验表明，I_{CM} 值小于 I_C 且很不稳定，同一超导磁体失超点 x，在 OP 直线取不确定值。对于这种用超导材料绕制成超导磁体后，无阻载流性能明显降低（$I_{CM} < I_C$）且不稳定的现象，早年称之为超导磁体的退化现象。我们介绍了有关超导磁体稳定化问题之后，将看到这种"退化"现象虽然复杂，但采取稳定化措施是可能克服的。因此，我们称之为提前失超（提前失去超导电性）现象。

二、超导磁体内存在局部扰动温升或失超对超导磁体提前失超的作用

与超导材料的磁通跳跃问题类似，由于实用超导材料的导热性很差，存在 $(\partial J_C(T)/\partial T)_T < 0$，即温升引起钉扎力密度降低，从而在驱动力的作用下磁通流动进一步发热、升温，因此局部扰动温升或扰动因起局部失超，对超导磁体提前失超起到了根源性的作用。如果扰动引起了局部的失超点，则这一区域正常态超导材料具有很大的电阻率，因此在磁体传输电流 I 的通过下成为一个局部的发热点。在导热性很差的条件下，这一发热点在超导磁体内迅速扩大，以致在 $I < I_C$ 时，整个超导磁体提前失去超导电性。显然，如果超导材料自身存在磁通跳跃问题，则由它给超导磁体内部存在扰动温升或失超提供了内在条件。因此，需用多股扭转复合体（每股超导细丝的直径小于 $2\delta_{fj}$）来克服材料自身的磁通跳跃；或用带状复合体（超导薄层厚度小于 $2\delta_{fj}$），对于螺旋管式超导磁体除磁体端部外，均可防止磁通跳跃的发生。但是，局部扰动温升或失超还可能是外部原因造成的。如磁体中，超导材料由于很难做到完全紧密的绕制，因此在给磁体励磁过程中可能发生移动，从而造成局部温升或失超。这种扰动又称为机械扰动。我们可以减少多种外部原因造成的局部扰动。但很难做到完全避免。因此我们需考虑存在着局部的、原始的扰动情况下，克服超导磁体提前失超的措施。

三、敷铜的稳定化作用

由表 9-1 可知，纯铜的电阻率比超导材料处于正常态的电阻率要小约三个数量级，纯铜的导热性能优于超导材料的导热性能。因此，在超导体 Nb_3Sn 和 NbTi 上敷铜，对于扰动引起的温升或失超，将起到有明显效果的"治愈"作用。如图 9-18 所示，设有敷铜的 NbTi 线浸泡在液氦之中，铜截面积为 A_n，NbTi 截面积为 A_s（A_s 比 A_n 小得很多）。当由于扰动引起单位长度 NbTi 线转变为正常态，温度升高到 NbTi 的临界温度（约 10K）时，敷铜首先起到了分流作用，即此时相当于在高电阻的正常态 NbTi 线上并

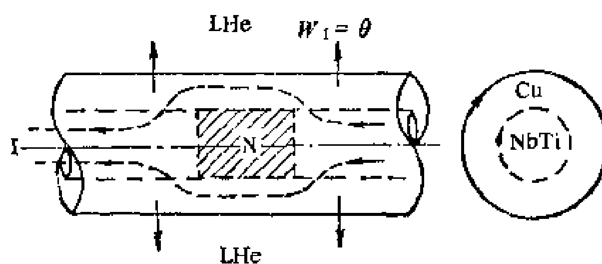


图 9-18 敷铜的分流和散热作用

联了一个纯铜的低阻分流层。若纯铜与 NbTi 的界面上不存在高阻层，则可近似认为电流全部被分流在纯铜中流动，NbTi 线上不再承载传输电流。敷铜还可以起到散热作用，单位面积铜表面，每秒钟向液氦的最佳散热量为 h_{cr}(～0.3W/cm)，热平衡后纯铜与液氦的温度差不超过 1K。设被分流在铜层的电流为 I，则单位长度敷铜复合材料每秒钟产生的焦耳热为

$$W_1 = I^2 R_{Cu}$$

其中 R_{Cu} 是单位长度上的纯铜电阻。我们可以控制敷铜量(即控制 A_n)，使得通过铜表面向液氦每秒钟的散热量 $W_2 = W_1$，则热平衡后，整个复合体的温度与液氦的温度差不超过 1K。即，由于扰动 NbTi 线温升到约 10K 左右，通过铜的散热作用降低为 5K 左右(液氦温度为 4.2K)。因此转变为正常态的 NbTi 通过敷铜的作用恢复了其超导电性。

在上述敷铜稳定化作用的基础上，下面介绍两种超导磁体稳定化方法。

1. 冷冻稳定化。这是针对存在很大局部扰动情况提出的稳定化方法。所谓很大的局部扰动，是指扰动温升

$$\Delta T = T_C - T_0$$

其中 T_0 是液氦温度，T_C 是超导材料的临界温度。即扰动大到出现局部失去超导电性。如前所述，我们设通过超导磁体的传输电流 I 达到超导材料水平，即 $I = I_C$，并全部在敷铜中流过，则单位长度复合体每秒钟产生的焦耳热为

$$W_1 = I_C^2 R_{Cu} = I_C^2 \rho_{Cu} \frac{1}{A_n} \tag{9-139}$$

如图 9-18 所示，A_n 为铜的截面面积，ρ_{Cu} 为铜的电阻率。设单位长度复合体的铜表面面积为 S，则通过它直接向液氦的每秒钟散热量为

$$W_2^0 = S h_{cr} \cong A_n^{1/2} h_{cr} \tag{9-140}$$

对于超导磁体内部的超导材料，则其向液氦散热的过程比上述直接向液氦散热要复杂的多。例如在敷铜的超导材料上设置液氦通道或在层间添加高纯铝箔等，以改善超导体内部的散热冷却条件。因此，我们可以引进一个和散热冷却条件有关的因子 K，在 W_2^0 的基础上写出超导磁体内部超导材料每秒钟向液氦的散热量为

$$W_2 = K W_2^0 \cong K h_{cr} A_n^{1/2} \tag{9-141}$$

由 $W_1 = W_2$，得到冷冻稳定化复合体的铜与超导体的截面之比(又称铜、超比)为

$$\left(\frac{A_n}{A_s}\right)_C = \frac{J_C I_C^{1/3} \rho_{Cu}^{2/3}}{(K h_{cr})^{2/3}} \tag{9-142}$$

上式右侧括号下标 C，表示冷冻稳定化。这种稳定化方法安全可靠，常用于大型超导体，如大型气泡室用 NbTi 超导磁体，其铜、超比高达 22.5。

2. 动态稳定化。这是在克服了上述很大局部扰动基础上，针对仅存在较小的局部扰动情况提出的稳定化方法。所谓较小的局部扰动，是指扰动温升

$$\Delta T = T - T_0$$

其中 $T < T_C$。这种情形，仅由温升 ΔT 造成临界电流密度降低 ΔJ_C。它分流在敷铜层中的电流为

$$\Delta I_C = \Delta J_C \cdot A_s$$

则单位长度复合体中铜层每秒钟产生的焦耳热为

$$W_1^{Cu}=(\Delta I_C)^2\rho_{Cu}\cdot\frac{1}{A_n}\tag{9-143}$$

在超导体中流过的电流为 $I_C-\Delta I_C$，它和铜并联，单位长度两端存在电压 V 为

$$V=\Delta I_C\rho_{Cu}\cdot\frac{1}{A_n}$$

则单位长度超导体上每秒钟所产生的热为

$$W_1^S=(I_C-\Delta I_C)V=(I_C-\Delta I_C)\left(\Delta I_C\,\rho_{Cu}\cdot\frac{1}{A_n}\right)\tag{9-144}$$

从而得到单位长度复合体的每秒钟总的发热量为

$$W_1'=W_1^{Cu}+W_1^S\tag{9-145}$$

进而用 $W_1'=W_2$，以及(9-141)，(9-143)，(9-144)和(9-145)式可得到动态稳定化的铜、超比为

$$\left(\frac{A_n}{A_s}\right)_d=\frac{J_C^{1/3}\,\Delta J_C^{2/3}\,I_C^{1/3}\rho_{Cu}^{2/3}}{(Kh_{ct})^{2/3}}\tag{9-146}$$

上式左侧括号下标 d 表示动态稳定化。比较(9-142)式与(9-146)式，而得

$$\left(\frac{A_n}{A_s}\right)_d=\left(\frac{\Delta J_C}{J_C}\right)^{2/3}\left(\frac{A_n}{A_s}\right)_C\tag{9-147}$$

超导磁体内局部扰动引起的 ΔT 越小，ΔJ_C 也越小。由此可见，动态稳定方法在克服了比较大的局部的原始扰动之后，所需的敷铜量比完全冷冻稳定化的敷铜量要小很多。动态稳定化方法常用于中、小型超导磁体。

四、控制局部扰动温升 ΔT_0

局部扰动引起发热量为 ΔQ_0，设敷铜复合体的平均比热为 $\bar{c}$，在绝热情况下造成的扰动的温升 $\Delta T_0=\Delta Q_0/\bar{c}$，因此很大的局部扰动引起很大的 ΔT_0，增高平均比热 $\bar{c}$ 可以降低扰动引起的温升 ΔT_0。原始的扰动温升降低了，显然对超导磁体的稳定化是有利的。表 9-3 列出有关材料的数据。

表 9-3

材　料	NbTi	Nb_3Sn	Pb	In	Tl	Cu
C(mT/cm³·K)	1.01	1.13	12.7	90	10.1	0.89
ρ (g/cm³)	5.6	8.9	11.34	7.31	11.85	8.92
Θ_D (K)			88	110	94	310

由上表可以看出，在超导磁体内填充高比热的铅、铟等对提高平均比热是有利的，如果在 NbTi 线内增加 1/5 截面面积的 Pb-In 合金，估计其平均比热增加为原来的三倍。相同的局部扰动，引起的扰动温升降低为原来的 1/3。

参 考 文 献

[1] B. T. Matthias et al., Phys. Rev. 95(1954), 1435
[2] J. E. Kunzler et al., Phys. Rev. lett. 6(1961), 89
[3] 吴杭生等. 超导物理,科学出版社, 1979
[4] C. D. Henning. IEEE. Trans. MAG-13, 1(1977), 15
[5] William A. Fietz. IEEE. Trans MAG-15, 1(1979), 67
[6] D. L. Yiu et al., Conf. Proc. of ICEC8 (1980)
[7] H. Ullmaier. Irreversible Properties of Type II Superconductors, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1975)
[8] J. D. Livingston. Phys. Rev. 129(1963), 1943
[9] H. Träuble and U. Essmann. J. Appl. Phys., 39(1968) 4052
[10] R. P. Huebener. Magnetic Flux Structures in Superconductors, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979)
[11] C. P. Bean et al., Phys. Rev. lett., 12(1964), 14
[12] Y. B. Kim et al., Phys. Rev., 131(1963), 2486
[13] E. J. Kramer et al., J. Appl. Phys., 44(1973), 1360
[14] R. Hancox. IEEE. Trans. MAG-4, (1968), 486
[15] H. Brechna. Supercondu ting Magnet Systems
[16] A. Besson et al., J. Low Temp Phys. 11(1973), 289

第十章　实用高温超导材料

超导电性的电力工程应用要求高温超导材料具有高场临界电流密度 $J_C(T、H)$，即在液氮温区高磁场条件下具备强无阻传输电流的能力，同时还要求能够制成线材或带材并有良好的力学性能等。发现高温超导氧化物之后，在高温超导材料的研究方面，首要是提高临界电流密度 $J_C(T、H)$ 其次是制成力学性能良好的长线或长带。前者是高温超导氧化物本征临界参量 $J_C(T、H)$ 的研究，后者是将这类脆性陶瓷氧化物韧性化的研究。

目前在实用高温超导材料的研究方面，集中在Y系的123相和Bi系的2212相两类高温超导氧化物中。随着块状样品(又称体材)制备方法的改善，在提高块状样品的临界电流密度方面已经获得了可喜的进展，韧性化的线材或带材的研制亦在探索之中。

第七章所述高温超导氧化物具有复杂的各向异性的晶体结构，相干长度很短而穿透深度相对很长等特点，我们已经看到高温超导氧化物与传统超导体（又称低温超导体）有很大差异。到目前为止，在高温超导材料的研究中发现与传统超导材料的不同大致有两方面。

其一是出现了对临界电流密度的有害因素"弱连结"。

在液氦温区（4.2K）电力工程应用的传统超导材料，在零场时的临界电流密度高达 10^5～$10^6 A/cm^2$ 量级。随着外磁场的升高临界电流密度降低，但不是外磁场稍有增加很快降低。NbTi 材料在6 T(特斯拉)、Nb_3Sn 材料 10T 时，临界电流密度均可高达 $10^4 A/cm^2$ 量级。这类已有商品生产的传统超导材料，由于临界温度低只能在苛刻的液氦条件下使用。高温超导体如初期用烧结工艺制备的Y系123相块状样品，虽然它的临界温度高达约90K在液氮温区具有超导电性，但是它的临界电流密度很低。在温度为77K外磁场为零的条件下它的临界电流密度仅约为 $10^2 A/cm^2$ 量级，外磁场升高为1 T特斯拉临界电流密度迅速降低为约 $1A/cm^2$ 量级。用烧结工艺制备的Y系123相块状样品的临界电流密度，显然不能满足电力工程应用的要求。

烧结工艺方法是将 Y_2O_3、CuO 和 $BaCo_3$ 粉末作为原始材料，均匀混合后压积成形，在900～950℃下长时间烧结而成块状的Y系123相样品。这种未达到熔融温度的烧结过程，经长时间(几十小时)的烧结也很难得到致密的样品。由扫描电子显微镜对样品新鲜断面的观察照片，如图10-1所示，可以看到箭头所指处的微小烧结孔洞，还可以看到如同一堆乱石子似的无规则晶粒排列。而在超导薄膜样品的研究中，测得完全致密的Y系123相外延单晶薄膜在77K和零场条件下临界电流密度高达约 $10^6 A/cm^2$ 量级[1]，比烧结块状样品的临界电流密度高几个数量级。深入的实验研究表明：造成烧结样品临界电流密度低下的原因不仅是样品的致密程度，而更主要的是在块状多晶样品中出现了晶粒与晶粒之间(即晶界)的"弱连结"问题。随着块状样品制备工艺的发展和对晶界"弱连结"问题研究的深入，目前高温超导氧化物块状样品中的"弱连结"问题已经基本克服。本章第一、二节将介绍有关"弱连结"问题的精细实验研究结果和块状样品制备工艺发展的基本情况。

其二是出现了混合态的复杂性。

第九章已介绍了传统非理想第二类超导体混合态的基本特征是磁化曲线的不可逆性，由

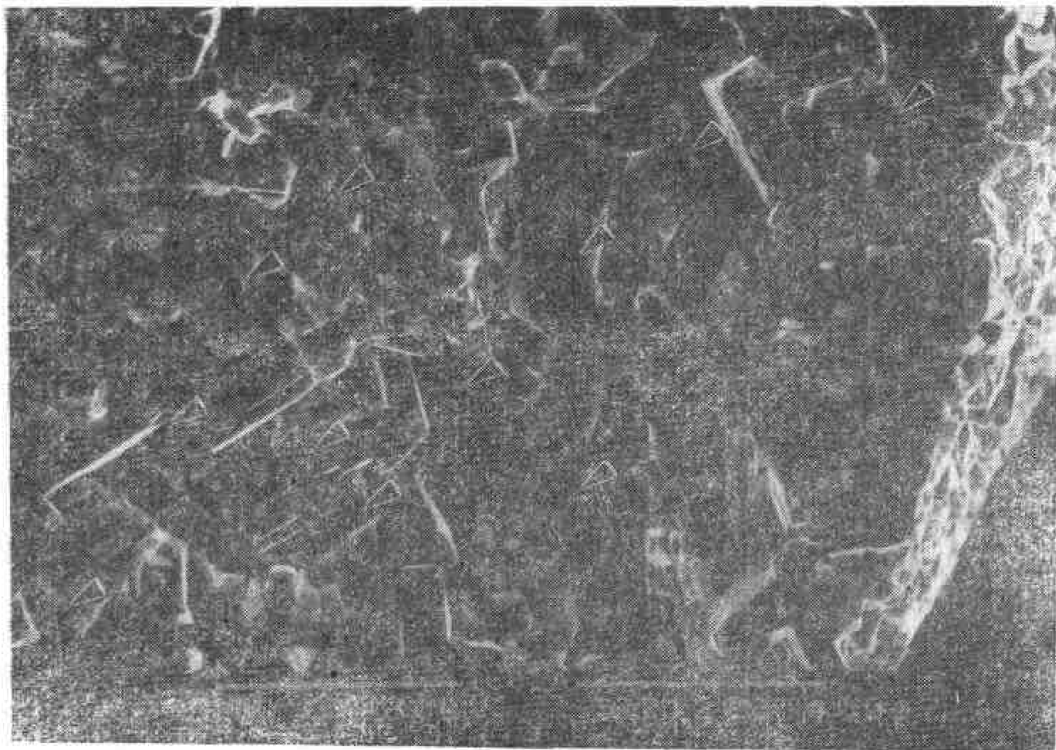


图10-1 烧结 YBaCuO 块状样品新鲜断面的扫描电子显微镜照片
（北京大学物理系样品，北京大学电子显微镜实验室摄，未发表）

于磁通钉扎作用具有俘获磁通性质，因此传统超导材料在混合态时具有体临界电流密度。在液氮温区具有超导电性的高温超导氧化物，它的混合态中出现了在传统超导材料研究时，可以忽略或未深入研究的复杂问题。如工作温度从液氦温区(4.2K)提高到液氮温区(77K)热激活磁通蠕动问题，在混合态内出现了"不可逆温度 T_r"问题，在此温度之上($< T_c$)混合态不具有俘获磁通性质。对于这种高温、高场的混合态磁通格子行为有人认为是磁通格子经过不可逆温度转变成为融化的磁通格子或转变成为磁通玻璃态[2]。不仅如此，混合态的复杂性还表现在临界电流密度和临界场的各向异性。相干长度在晶体结构的 $a-b$ 面内约十几埃，在 c 轴方向甚至小到几个埃，这说明磁通线正常态芯子已经小到与晶体结构中某些面间距尺度相比拟的程度。

高温超导氧化物的发现，对于实现由有电阻电力工业向无电阻电力工业发展的工作无疑是极大的鼓舞。由于应用研究的推动在高温超导氧化物混合态中的复杂问题已被观察研究并从理论上进行了不同观点的分析讨论，预期不久将出现高温超导体混合态的准确物理描述和系统的理论分析。

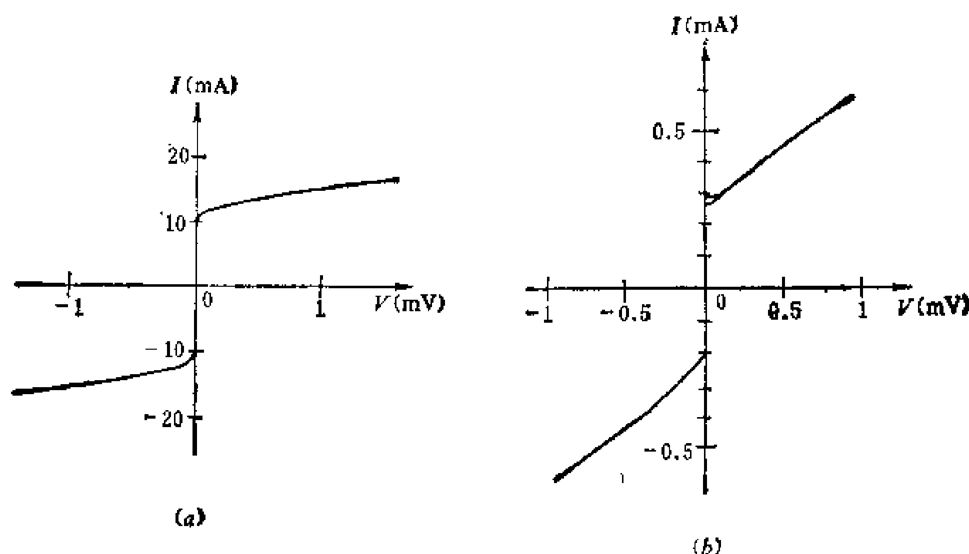
第一节 弱 连 结

单晶外延高温超导氧化物膜的临界电流密度比烧结法制取的块状样品高几个数量级。从样品的微结构考虑除了微小烧结孔洞的低致密度问题外，单晶薄膜与多晶块状样品的主要差别是后者体内存在晶粒晶界等晶体缺陷。在传统超导材料研究中一般认为晶体缺陷的存在对提高临界电流密度是有益的(如 NbTi 合金中的位错包络，Nb_3Sn 化合物中的晶粒晶界)。对

于高温超导氧化物中存在类似的晶粒晶界对临界电流密度有何作用？这是很有兴趣的问题。为此，首先介绍几个和晶界有关的精细实验研究结果，引进高温超导氧化物晶粒晶界的弱连结问题。

一、单个 Y 系 123 相晶界超导电性的直接测量[3]

多晶样品中晶界是微结构的重要组成部份，一般情况下用光学金相显微镜观察多晶样品的微结构，对于极细微的晶粒或晶界则需用电子显微镜观察。因此，单个晶界超导特性的研究是十分精细的实验研究工作。Chaudhari 等[3]在 $SrTiO_3$ 衬底上制取了大尺度（约 100μm 量级）晶粒的Y 系 123 相薄膜（厚约 0.5μm）样品。用激光微加工技术（加工宽度可小达 1～20 μm）对上述薄膜样品进行微加工，从而可以制备出仅包含一个晶界的微细样品或单个晶粒内部的样品。用四引线法测量它们的电流—电压特性曲线，如图 10-2 所示，其中图 10-2(*a*) 是线宽约为 8.5μm 在晶粒内部的样品电流—电压特性曲线；图 10-2(*b*) 是线宽约 4.5μm 通过两个相邻晶粒包含一个晶界样品的电流—电压特性曲线。由图 10-2(*a*) 可见晶粒内部临界电流约为 10mA；图 10-2(*b*) 表明通过晶界临界电流仅约为 0.3mA。



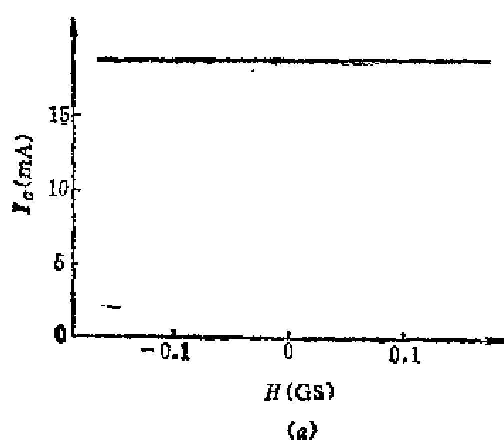
(*a*) 晶粒内部的 $I \sim V$ 特性曲线；　　(*b*) 通过一个晶界的 $I \sim V$ 特性曲线

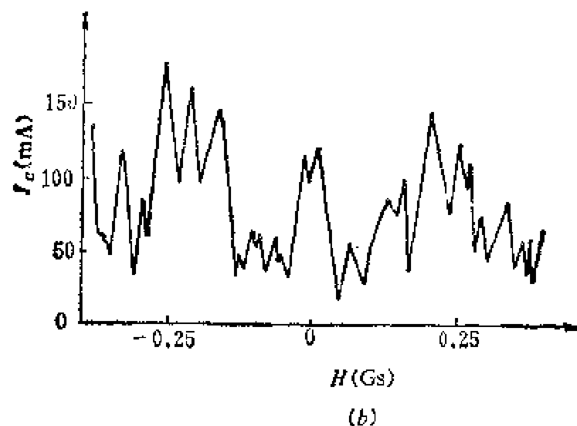
图 10-2[3]

用电流—电压特性曲线上的临界电流值由样品的宽度和厚度可计算得到相应的临界电流密度。为了比较外磁场为零温度为 4.2～5K 时不同的两个相邻晶粒（记作 I 和 II）内部及相应穿过晶界的临界电流密差别，将实验结果列入表 10-1。由表 10-1 可见虽晶粒内部样品的临界电流密度有大小不同，但是晶粒内部的临界电流密度总是明显大于通过它们的晶界的临界电流密度。表 10-1 中通过晶界的临界电流密度最低约 $10^2 A/cm^2$ 接近烧结块状样品的临界电流密度，最高约 $10^4 A/cm^2$ 接近多晶薄膜样品的临界电流密度。宽约 22μm 在晶粒内部的样品与宽约 15μm 通过一个晶界样品的临界电流 I_C 与外磁场 H 的关系，如图 10-3 所示。由图 10-3(*a*) 可见晶粒内部在很小的外磁场下临界电流并无变化，而图 10-3(*b*) 表明通过晶界的临界电流在很小的外磁场下随着 H 增加呈现上下波动的复杂关系。这表明高温超导氧化物的

表 10-1　晶粒内部与相应晶界的临界电流密度（$10^3A/cm^2$），$H=0$，$T=4.2\sim5K$

晶粒 I 内部	晶粒 II 内部	I 与 II 间的晶界
>500	>300	50
>100	70	18
250	220	12
390	130	3.1
260	14	0.7





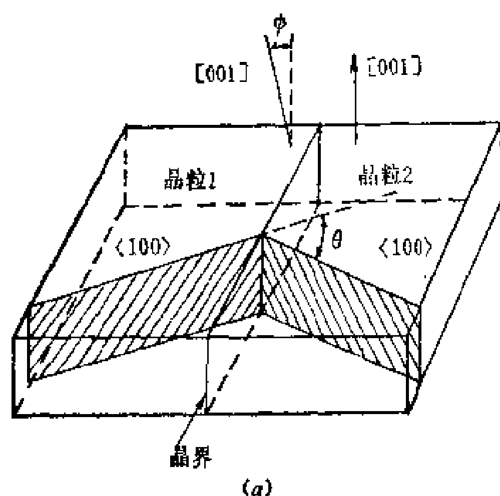
（a）晶粒内部样品的 $I_c\sim H$ 曲线；　　（b）通过晶界的 $I_c\sim H$ 曲线

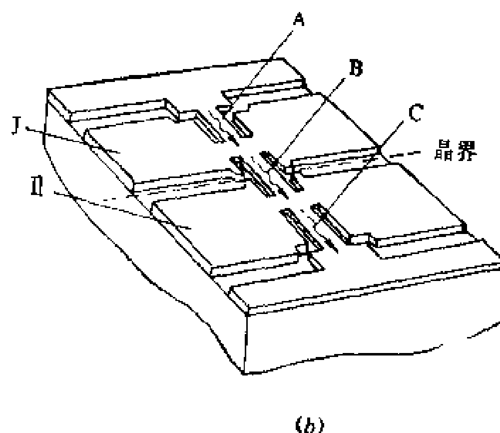
图 10-3[14]

晶界可能构成了第十一及第十二章要系统介绍的超导“弱连结”，实际上现在对高温超导氧化物双晶超导结的弱连结性质已有广泛的实验研究。

二、晶界弱连结性质的实验研究

随着Y系123相薄膜制备方法的发展[4]在$SrTiO_3$单晶衬底上制备出外延的Y系123相单晶膜，进而 Dimos 等[5]用包含一个晶界的双晶 $SrTiO_3$ 衬底制备出相应外延生长包含一个晶





（a）双晶 $SrTiO_3$ 衬底晶体结构取向关系示意图；　　（b）Y 系 123 相双晶膜上的三个样品

图 10-4[5]

界的Y系123相双晶薄膜。双晶 $SrTiO_3$ 衬底中两个单晶的晶体结构取向关系如图 10-4(*a*)所示。双晶 $SrTiO_3$ 衬底上外延的Y系123相双晶薄膜如图 10-4(*b*) 所示，其中 A、B、C、表示经过刻蚀后得到的三个样品，A、C 分别表示在晶粒 I 和晶粒 II 内部的样品，B 表示通过晶粒 I 和晶粒 II 的晶界的样品。由于得到了大面积的外延薄膜，大尺度的双晶及其晶界样品给晶界超导电性的实验研究提供了方便条件。

Y系123相双晶膜中两个单晶的取向关系，由人为控制的双晶 $SrTiO_3$ 衬底两个单晶的取向关系决定。由图 10-4(*a*) 可见两个 $SrTiO_3$ 单晶的 c 轴取向基本一致，只有很小的角度差 ϕ。在垂直于 c 轴的平面内 *a* 或 *b* 轴有角度差 θ。略去 ϕ，则 θ 为零时是不存在晶界的单晶。θ 称侧倾角，这类晶界称侧倾晶界。用不同 θ 角值制备的Y系123相双晶薄膜，测量它们（图 10-4(*b*) 中的三个样品）的临界电流密度，即用四引线法测量晶粒 I、晶粒 II 内部和通过相应晶界的临界电流密度，分别记作 J_C^GI、J_C^GII 和 J_C^{gb}。测得 θ 角与 J_C^GI、J_C^GII 和 J_C^{gb} 的关系如表 10-2 所示，可见晶粒内部的临界电流密度值总是明显地高于通过相应晶界的临界电流密度值。为了表明不同的侧倾角 θ 时，通过晶界的临界电流密度相对晶粒内部临界电流密度的降低程度，用相邻双晶晶粒内部临界电流密度的平均值（$J_C^G = (J_C^G\text{I} + J_C^G\text{II})/2$）为标准，作出 J_C^{gb}/J_C^G 与 θ 的关系曲线，如图 10-5 所示。由图 10-5 可见 θ 角大于约 10° 时出现大幅度降低而 θ 角小于约 10° 时降低较少。高分辨电子显微术观察到 $\theta = 10°$ 的侧倾晶界上位错间距约为 2.2 nm。θ 由 10° 增大则位错间距变小晶界处的原子排列更不规律。Dimos 等认为比 10° 小的小角晶界是强连结晶界，比 10° 大的大角晶界具有弱连结性质。

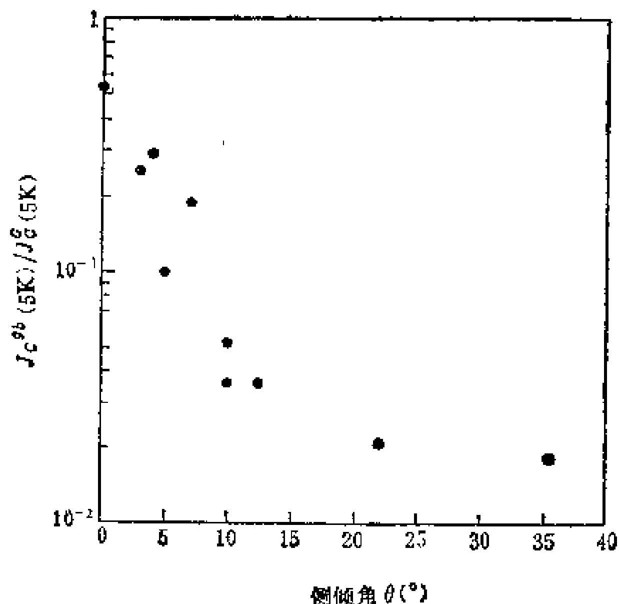


图 10-5　晶界临界电流密度对相应晶粒内部临界电流密度平均值的比值(J_C^{gb}/J_C^G)与晶界侧倾角 θ 的关系[5]。

Babcok 等[6]研究了Y系123相 c 轴相互垂直形成的晶界的超导特性（Dimos 等实验样品 c 轴是基本平行的）。晶粒 I 和晶粒 II 及其形成的晶界如图 10-6 示意，其中图 10-6(*a*) 表示 c 轴相互垂直（$c_I \perp c_{II}$）的两个晶粒与构成的两种晶界 A 和 B，它们和晶体结构中 *a* — *b* 面（CuO_2 面）的关系与图 10-6(*c*) 所示。图 10-6(*b*) 表示晶粒 I 以晶粒 II 的 C_{II} 为轴有转角 α（即晶粒 I 的 a_I 或 b_I 轴与晶粒 II 的 a_{II} 或 b_{II} 轴取向有角度差 α）。两个Y系123相晶粒在 *a* — *b* 面内的尺度约 300μm 厚度约 100μm。界面 A 是旋转晶界，界面 B 是侧倾晶界，取 $\alpha = 0$ 晶界位形为 *A* 则 $\alpha = 90°$（即晶粒 I 的 a_I 或 b_I 以 c_{II} 为轴转动 90°）晶界位形为 *B*。

在 $T = 77$K 外磁场 H 同时垂直于 c_I 和 c_{II} 轴的条件下，测出 J_C(77K、H) 与晶界角 α 的关系如图 10-7 所示。其中▼点表示 $\alpha = 90°$ 晶界的临界电流密度 J_C(77K、H)，⊡ 表示 $\alpha=3°$ 晶界，⊖表示 $\alpha = 14°$ 晶界，▲ 表示 $\alpha=22°$ 双晶中某一个单晶内部的临界电流密度 J_C(77K、H)。由图 10-7 可见晶界角 $\alpha = 90°$;3°;14° 时，通过晶界的临界电流密度在几个特斯拉(T)的高场下仍然具有很高的临界电流密度值。这表明除了 *c* 轴相互平行的小角晶界

表 10-2　临界电流密度（10^3A/cm²）$H=0$，$T=4.2\sim5$K

θ	$J_c^{a\mathrm{I}}$	$J_c^{a\mathrm{II}}$	J_c^b
0°	7140	8000	4000
3°	5900	5300	1400
4°	270	220	73
5°	6000	5700	560
7°	140	180	40
10°	7800	8000	410
10°	7000	6100	240
12.5°	3800	3400	160
22°	800	260	11
35.5°	1350	1400	25

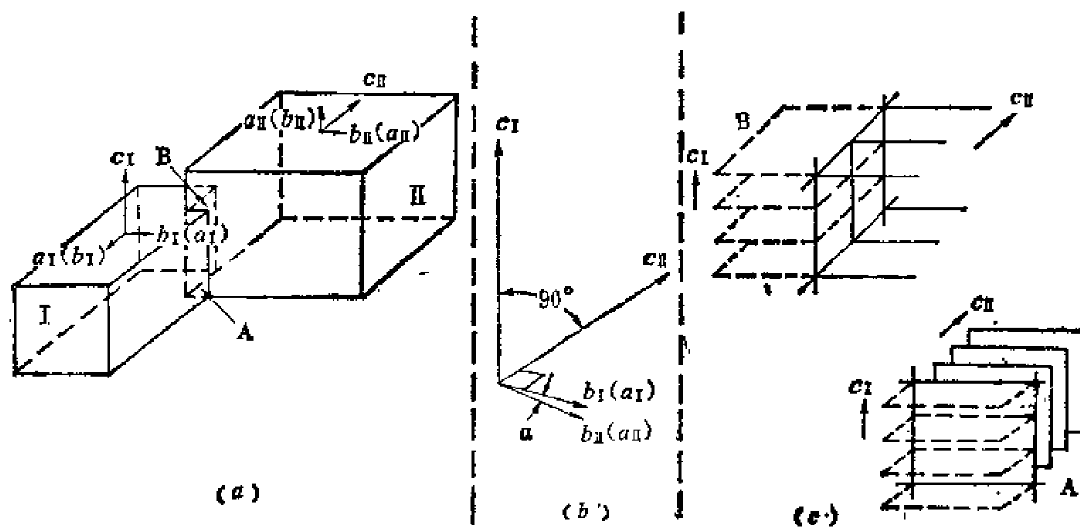


图　10-6

(a) 晶粒 I 和晶粒 II 的取向关系及构成晶界 A，B 的示意图。(b) c 轴相互垂直（$c_{\mathrm{I}}\perp c_{\mathrm{II}}$），$a$ 或 b 轴有角度差 α　(c) A，B 晶界与晶体结构中 CuO_2 面的关系

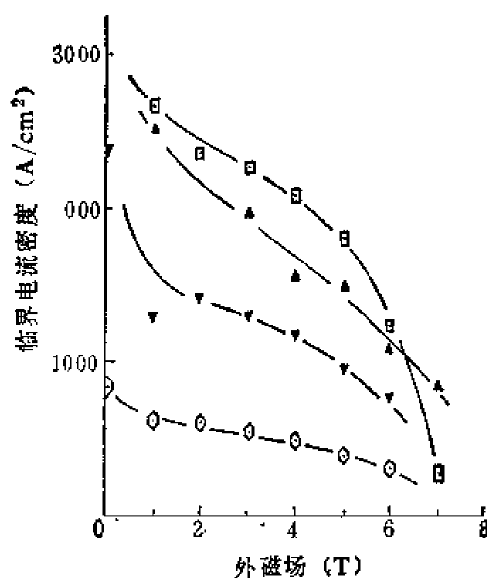


图 10-7　Y系 123 相晶粒 c 轴相互垂直构成晶界的临界电流密度 J_C(77K、H) 与晶界角 α 的关系[6]。

还有 c 轴相互垂直的比 10° 角大的晶界也具有强连结性质。

三、Y 系 123 相薄膜晶界的研究与低能晶界。

随着薄膜样品制备方法的发展和薄膜衬底的选择，Ravi 等[7]在 MgO 单晶衬底上得到了晶粒尺度为几百到几千 nm 的Y系 123 相多晶薄膜样品。该薄膜的微结构特征是：(1). c 轴织构(即小晶粒的 c 轴相互平行垂直于膜面)，(2). 小晶粒在 $a-b$ 面内 a 或 b 轴的取向不是任意的。两个相邻的Y系 123 相小晶粒其中一个的 a 或 b 轴相对 MgO 单晶衬底的 [200] 方向的角度差为 θ_I，另一个的 a 或 b 轴相对 MgO 单晶[200]方向的角度差为 θ_{II}，单晶 MgO衬底的[200] 方向是确定的，因此可用 $\theta=\theta_I-\theta_{II}$ 表示这两个相邻Y系 123 相小晶粒在 $a-b$ 面内 a 或 b 轴的取向角度差。用电子显微术可以测出 θ_I；θ_{II} 后经计算得到 θ，也可直接测出 θ。在 MgO 单晶衬底的(001)面上生长的Y系 123 相 c 轴织构多晶膜，实验测得的 θ 值表明存在不同类型的晶界，如表 10-3 所示。

表 10-3　在 MgO 衬底上生长的Y系 123 相多晶膜的晶界类型

类型代号	θ_I	θ_{II}	θ
1	26.5°	31.3°	4.8°
2	12.5°	18.5°	6.5°*
3	18.5°	−18.5	37°
4	21.8°	−21.8°	43.5°*
5	12.5°	40.6°	28.5°*
6	45°	21.8°	23.2°
7	0°	45°	45°
8	0°	26.5°	26.5°
9	0°	18.5°	18.5°

注：表中*表示直接测出的 θ_I，θ_{II} 和 θ 值

由表 10-3可见这种 c 轴织构Y系 123 相多晶膜中的晶界不仅存在小角晶界(表 10-3 中类型代号1、2) 而且存在最大的晶界角 $\theta=45°$ (代号 7) 的大角晶界。临界电流密度的测量表明它的临界电流密度 $J_C(77K、0T)\sim5\times10^5A/cm^2$ 接近外延单晶膜临界电流密度的水平。即存在表 10-3 中大角晶界(代号 3 至 9)也具有高临界电流密度，克服了晶界的弱连结性质。因此，对表 10-3 中的大角晶界要作进一步的分析。两个相邻的Y系 123 晶粒之间 a 或 b 的取向角度差 θ，是由一个晶粒的 a 或 b 方向与 MgO 单晶衬底[200] 方向的角度差 θ_I 和另一个晶粒的 a 或 b 方向与 MgO 单晶衬底 [200] 方向的角度差 θ_{II} 决定的，不同的 θ_I 或 θ_{II} 值体现Y系 123 相晶粒在 MgO 单晶上生长的错配程度，由此可计

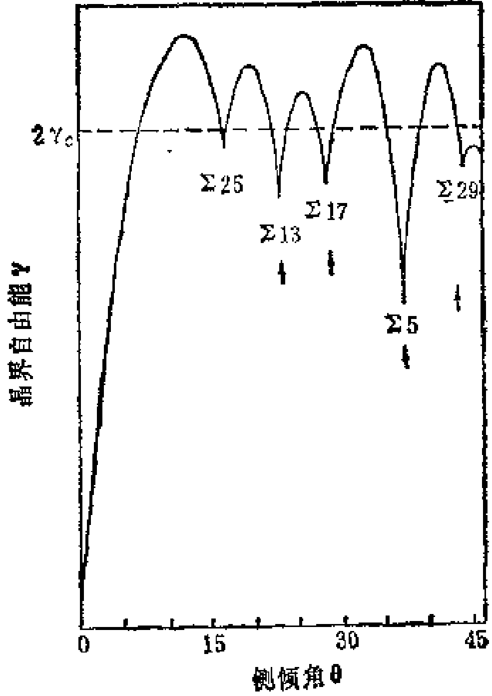


图 10-8　晶界自由能 γ 与 [001] 侧倾晶界 θ 角的关系[7]。

算出 Y 系 123 相晶界自由能 γ 和 θ 的关系[8]，如图 10-8 所示。表 10-3 中的晶界类型有三类，一是小角晶界(代号 1、2)；二是低能晶界(代号 3、4、5)和接近低能的晶界(代号 6)它们的晶界角相应于图 10-8 中箭头所示的 $\gamma(\theta)$ 自由能低谷位置；三是被锁住的晶界(代号 7、8、9)。所谓被锁住是指 θ_I 为 0°，即两个相邻 Y 系 123 相晶粒中的某一个晶粒的 a 或 b 轴方向与 MgO 单晶衬底的[200]方向一致。

Ravi 等认为低能晶界（$\theta > 10°$）也具有强连结性质，但被锁住的大角晶界（$\theta = 45°$）是否是低能晶界尚有待进一步研究。

四、Y 系 123 相单晶体的各向异性

在前述有关晶界弱连结性质的研究中，提到晶粒内部的临界电流密度，当时用晶粒内部的临界电流密度与相应晶界的临界电流密度的差别表示晶界超导连结的程度，晶界临界电流密度相对晶粒内部的临界电流密度有很大降低表明晶界具有弱连结性质。所谓晶粒内部就是单晶体内，为此介绍 Y 系 123 相单晶体的各向异性。Dinger 等[9]用尺度为 $300 \times 300 \times 180 \mu m^3$ 的 Y 系 123 相单晶，其外形与单晶晶体结构的 a、b、c 轴如图 10-9 所示。取外磁场平行于 $a-b$ 面记作 $H_{\parallel}$ 和外磁场垂直于 $a-b$ 面记作 $H_{\perp}$，两种外磁场取向位形测量 Y 系 123 相单晶样品的磁化曲线，如图 10-10 所示。用毕恩模型定性地将临界电流密度和不可逆磁化曲线连系起来，对圆片状样品有关系 $J_C = 30M/r$[9]，其中 M 是磁化强度，r 是圆片的半径。由磁化曲线可计算出临界电流密度 J_C 值(该值一般称磁化临界电流密度记作 J_{cm})。由不同温度

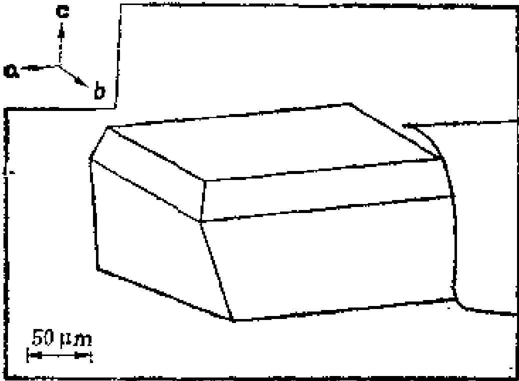


图10-9　Y 系 123 相单晶的外形和单晶晶体结构的 a、b、c 轴[9]

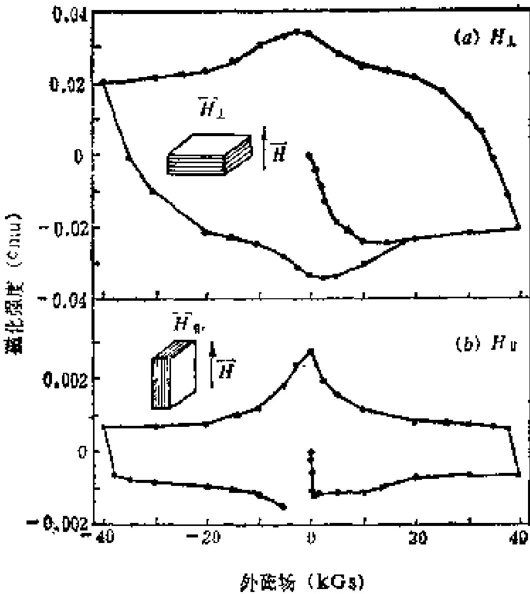


图10-10　Y系123相单晶体，$H_\perp$ 和 $H_\parallel$ 磁场取向关系的磁化曲线，$T = 4.5K$

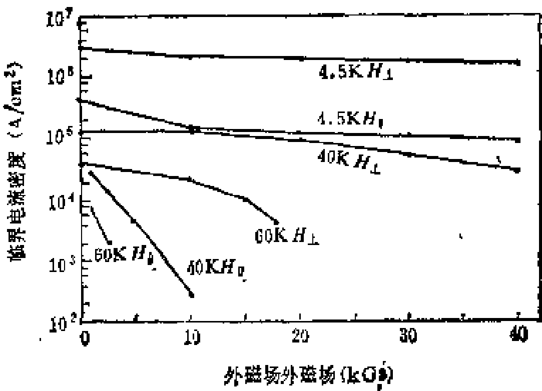


图10-11　Y系123相单晶体，不同温度时，$H_\parallel$ 和 $H_\perp$，临界电流密度与磁场的关系

下的磁化曲线得到的临界电流密度与外磁场的关系如图10-11所示。将 $H_{\perp}$ 相应的临界电流密度记作 $J_c^{\perp}$，$H_{\parallel}$ 相应的临界电流密度记作 $J_c^{\parallel}$，由图10-11可见 $T=4.5K$ 时，$J_c^{\perp}$ 与 $J_c^{\parallel}$ 相差约一个数量级（$J_c^{\perp}(4.5K,0T)\sim 2.9\times10^6A/cm^2$,$J_c^{\parallel}(4.5K,0T)\sim 4.2\times10^5A/cm^2$),外磁场增加到4特斯拉(T)时 $J_c^{\perp}$ 和 $J_c^{\parallel}$ 无明显降低。当 $T=60K$ 时,$J_c^{\perp}(60K,H)$ 与 $J_c^{\parallel}(60K,H)$ 有很大差别，在高温条件下,外磁场增加临界电流密度明显降低。有关临界电流密度的各向异性问题在后文 Bi 系2212相的介绍中还要讨论。高温、高场下的临界电流密度问题则和高温超导氧化物混合态的复杂性有关。

第二节　临界电流密度

一、Y 系 123 相体材制备工艺的发展和临界电流密度的提高

烧结法制备的Y系123相块状样品的临界电流密度很低。Jin 等[10]用高温熔融法制取了致密的Y系123相块状样品。此后发展成为一系列的新制备工艺方法，如熔融织构法（Melt-textured growth）简称 MTG；熔融淬火法（Quench and melt growth）简称 QMG；液相法又称梯度冷却法（Gradient Cooling Process）简称 GC；粉末熔融法（Powder melting process）简称 PMP 等。

Jin 等[11]用Y系123相粉末（尺度约2-5μm）加热到1200—1300℃的高温后得到高致密度样品。用Y系123相密度（~6.3g/cm³）作比较，由900℃~950℃烧结法制备的样品密度为 5.3g/cm³ 仅达到Y系123相密度的84%。经1200~1300℃高温熔融后的样品密度为6.2 g/cm³ 达到Y系123相密度的98%。这两种不同致密度样品的临界电流密度 $J_c(77K、H)$ 特性如图10-12所示。由图10-12可见高温熔融得到的高致密度样品的 $J_c(77K、H)$ 高于烧结法得到的低致密度样品，但在百高斯量级的外磁场下临界电流密度迅速降低。Jin 等[12]在熔融过程的基础上控制冷却过程得到了完全致密的Y系123相 c 轴织构多晶块状样品，它的临

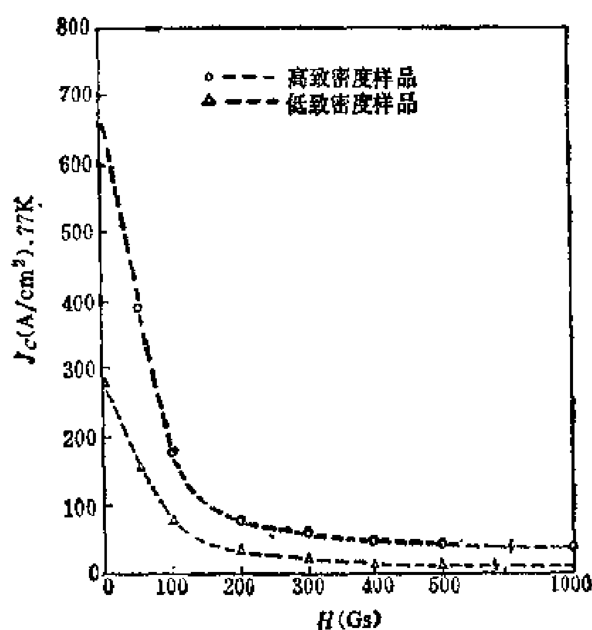


图10-12　烧结法和高温熔融法制备Y系123相样品的临界电流密度[11]

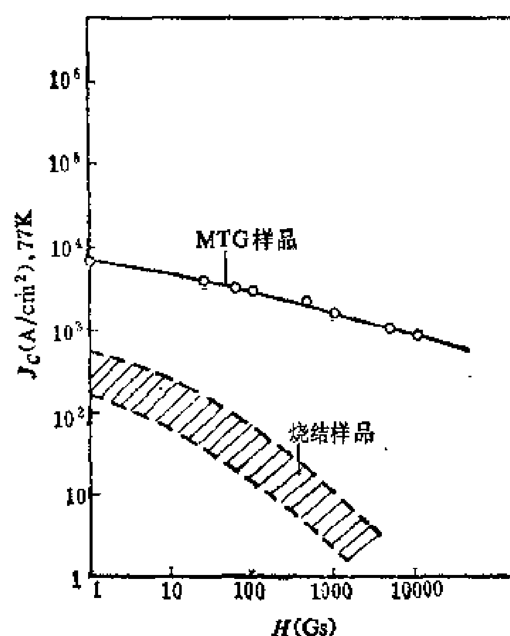


图10-13　烧结法和 MTG 法制备Y系123相样品的临界电流密度[12]

界电流密度比烧结法制备的样品的临界电流密度有显著的提高，如图 10-13 所示。由图10-13 可见 $T=77K$ 零场下临界电流密度约为 $7400A/cm^2$（比烧结法高出一个数量级），外磁场为 1T 时约为 $1000A/cm^2$（比烧结法高出几个数量级）。Jin 等[13]还报导了 $T=77K$，零场下临界电流密度约为 $17000A/cm^2$；$T=77K$，外磁场为 1T 时临界电流密度约为 $4000A/cm^2$ 的高临界电流密度结果。他们用扫描电子显微镜观察这种高临界电流密度样品的微结构表明：样品是由长条状，针状或薄片状（长约40～600μm）的Y系 123 相小晶粒组成，它们的长轴基本平行于Y系 123 相晶体结构的 $a-b$ 面，呈现多晶织构的微结构特征。这种制备方法称为熔融织构法简称 MTG。

上述工艺过程中的关键一步是控制冷却过程，Salama 等[14]控制 1030℃ 到 980℃ 的冷却速度，缓慢冷却（冷却速度约 1—2℃/h）得到的样品，在 $T=77K$，外磁场为 0.6T 下临界电流密度高达 $37000A/cm^2$。这种高临界电流密度样品也具有 c 轴织构的微结构特征[15]。这种制备方法称液相法或梯度冷却法简称 GC。

Murakami 等[16]将样品加热至 1300℃～1500℃ 高温熔融后淬火至室温，再加热到 1100℃ 后进行退火热处理，控制 1100℃ 到 950℃ 的冷却过程也可得到高临界电流密度样品。这种方法称熔融淬火法简称 QMG。

粉末熔融法（PMP）[17] 不同于上述工艺方法。首先用粉末冶金法预先制取Y系 211 相（Y_2BaCuO_x 非超导相）和 Ba-Cu-O 相粉末，均匀混合和压积成形后作为制备Y系 123 相样品的原始材料。热处理过程如图 10-14 示意，样品在加热炉内局部区域加热至约 1000℃，以一定的温度梯度 G（℃/cm）和冷却速度（单向生长速度）R（℃/h）冷却。在 G 为 10—20℃/cm；R 为 5℃/h 条件下制备的Y系 123 相样品，其临界电流密度在 $T=77K$ 外磁场为 1T 时可高达 $71000A/cm^2$。该工艺方法比 MTG 法的加热温度低，比 QMG 法省去了高温淬火过程。

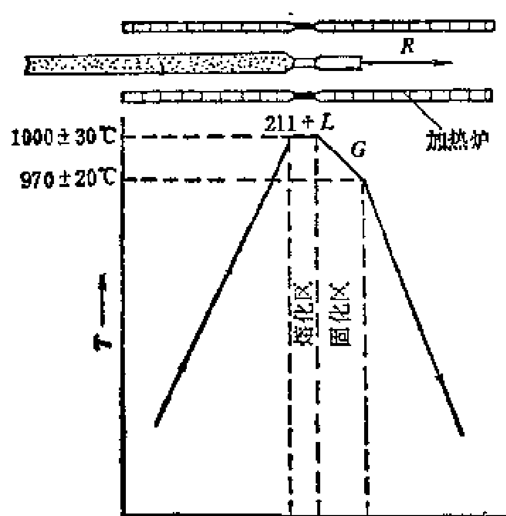


图10-14 PMP 法制造工艺示意图

上述高临界电流密度样品的共同的微结构基本特征是单向生长的 c 轴多晶织构。用电子显微术在MTG法制备的样品中观察到 c 轴织构，在 $a-b$ 面内，a 或 b 轴取向小角差的大量晶界[18]。

二、Bi 系超导氧化物和超导线或带材研制的探索

（1）Bi 系超导氧化物和 Bi 系 2212 相的各向异性。

Michel 等[19]首次报导了 BiSrCuO 系统的超导电性，这种不含稀土元素的超导氧化物系统引起了人们的兴趣。此后在 BiSrCuO 系统中添加 Ca[20] 和用 Pb 部份地代替 Bi[21] 得到了临界温度约为 110K 的超导相。如第七章所述 Bi 系超导氧化物中存在三个临界温度不同的超导相，即 2201 相（$T_C\sim10K$）；2212 相（$T_C\sim85K$）；2223 相（$T_C\sim110K$）。Bi系超导氧化物块状样品的制备工艺方法与Y系 123 相类似，但 Bi 系比Y系更为复杂，Bi 系是 BiSrCaCu 伪四元系，在制备过程中有复杂的物理化学反应过程。我们仅从 Bi 系超导氧化物的晶体结构，

考虑，如第七章所述 Bi 系 2212 相和 2223 相具有比 Y 系 123 相更加明显的层状结构特征。这种晶体结构的层状结构会导致单晶体临界电流密度的各向异性。 Nomura 等[22]对 Bi 系 2212 相单晶体的临界电流密度各向异性作了系统的研究工作。 $T = 77.3\text{K}$，在三种外磁场和外加传输电流取向条件下测量了外磁场与临界电流密度的关系，如图 10-15 所示。

第一种取向关系，外磁场平行于 2212 单晶晶体结构的 $a-b$ 面(即$H \perp c$ 轴)，传输电流在 2212 单晶晶体结构的 $a-b$ 面内(即 $I \perp c$ 轴)且外磁场和传输电流相互垂直(即 $H \perp I$)，如图中∘标点所示；

第二种取向关系， $H /\!/ c$ 轴， $I \perp c$ 轴且 $H \perp I$，如图中●标点所示；

第三种取向关系， $H \perp c$ 轴， $I /\!/ c$ 轴且 $H \perp I$，如图中△标点所示。

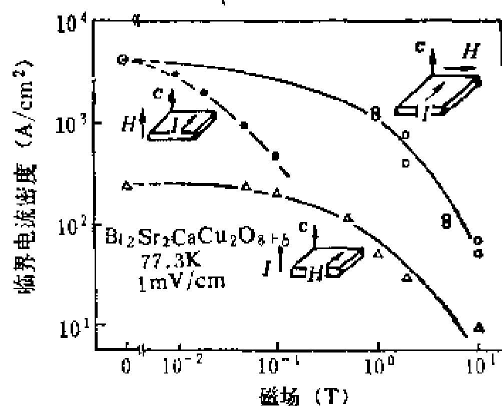


图 10-15 $T = 77.3\text{K}$, Bi 系 2212 相单晶，三种外磁场(H)和电流(I)取向条件下，临界电流密度与外磁场的关系[12]

取外磁场垂直于 c 轴(即在 $a-b$ 面内)，比较电流方向垂直 c 轴与电流方向平行 c 轴时临界电流密度的差别（即取第一种取向关系图 10-15 中∘标点所示曲线与第三种取向关系图 10-15 中△标点所示曲线作比较)，用 $J_C^{\perp}$ 和 $J_C^{/\!/}$ 分别表示上述临界电流密度。由图 10-15 可见在很宽的外磁场范围内$J_C^{\perp}$ 比 $J_C^{/\!/}$ 高约 10 倍，外磁场为零时 $J_C^{\perp} \sim 6 \times 10^3\text{A/cm}^2$， $J_C^{/\!/} \sim 4 \times 10^2\text{A/cm}^2$。外磁场垂直于 c 轴在 $a-b$ 面内，作出层状结构与磁通线的示意图如图 10-16 所示。当电流 $\boldsymbol{J}$ 垂直于 c 轴在 $a-b$ 面内，由驱动力 $\boldsymbol{F}_D = \boldsymbol{J} \times \boldsymbol{B}$ 磁通线沿着 c 轴方向运动，这时层状结构（CuO_2 面）对磁通运动存在钉扎作用，又称晶体结构的本征钉扎作用[23]，因此 $J_C^{\perp}$ 高。当电流 $\boldsymbol{J}$ 平行于 c 轴，则由驱动力 $\boldsymbol{F} = \boldsymbol{J} \times \boldsymbol{B}$ 磁通线在 $a-b$ 面内运动，层状结构对磁通运动不起钉扎作用，因此 $J_C^{/\!/}$ 低。

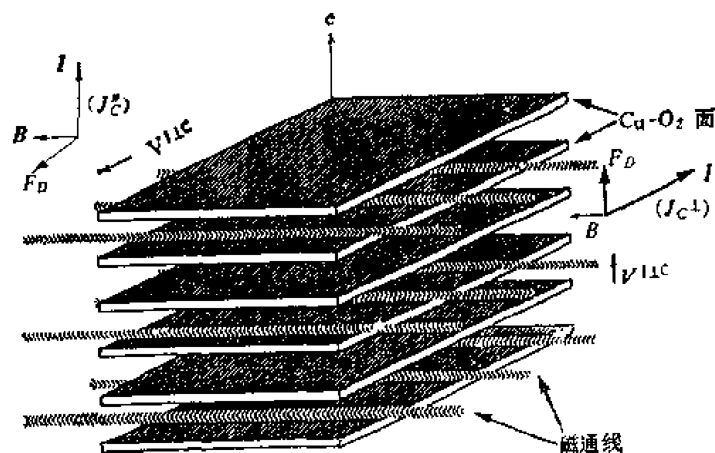


图 10-16 理想层状结构本征钉扎作用示意图

取外加电流方向垂直于 c 轴，比较外磁场垂直于 c 轴和外磁场平行于 c 轴临界电流密度的差别（即取第一种取向关系与第二种取向关系图 10-15 中●标点所示曲线作比较)，用 $J_C^{H\perp}$ 和 $J_C^{H/\!/}$ 分别表示上述临界电流密度。由图 10-15 可见外磁场垂直于 $a-b$ 面在 c 轴方向时，临界电流密度 $J_C^{H/\!/}$ 随外磁场增加迅速降低。这一差别来源于 $H \perp c$ 轴和 $H /\!/ c$ 轴形成磁通格子的各向异性和 $T = 77\text{K}$， $H /\!/ c$ 轴磁通格子易于发生热激活磁通束蠕动[24]。

(2) 高温超导线和带材的研究

块状 Y 系 123 相样品制备方法的发展虽然得到了高临界电流密度(Bi 系 2212 相用 MTG

法也可得到 $J_C(77K,0T) \cong 1.3 \times 10^4 A/cm^2$[25] 样品)但是不能制成线材或带材。为了满足应用的要求，最近采用粉末银套管法[26]制备 Bi 系超导线材或带材的研究工作有了进展。粉末套管法是将 Bi_2O_3、$SrCo_3$、$CaCo_3$、CuO 粉末均匀混合后经过热处理后装入银套管中加工成线材或带材。Sato 等[27]用银套管法制备的 Bi 系 2223 相带材具有高临界电流密度($J_C(77K,0T)) \cong 5.4 \times 10^4 A/cm^2$)，并用它绕制成螺线管在液氮温度下进行了超导磁体实验，通过螺线管的超导工作电流密度为 $8.5 \times 10^3 A/cm^2$ 时螺线管的中心磁场强度 B_0 为 0.1T。这是在液氮（77 K)条件下首次超导磁体实验。

银套管 Bi 系 2223 相和 2212 相带材在液氦温度(4.2K)下具有极强的高场载流性能，它的短样载流特性曲线如图 10-17 所示。由图 10-17 可见在高于 20T 以上的高场强下，Bi 系 2223 相和 2212 相银套管带的短样临界电流密度高于 $10^4 A/cm^2$。与传统超导材料 Nb_3Sn 相比这种高温超导材料在低温高场下具有更高的临界电流密度。过去在液氦温度下用传统超导材料制备 10T 以上的高场超导磁体已相当困难。这种高温超导材料在低温下的极强载流性质用于液氦温度之下，预期可能制备传统超导材料所达不到的更高磁场强度的低温超导磁体。

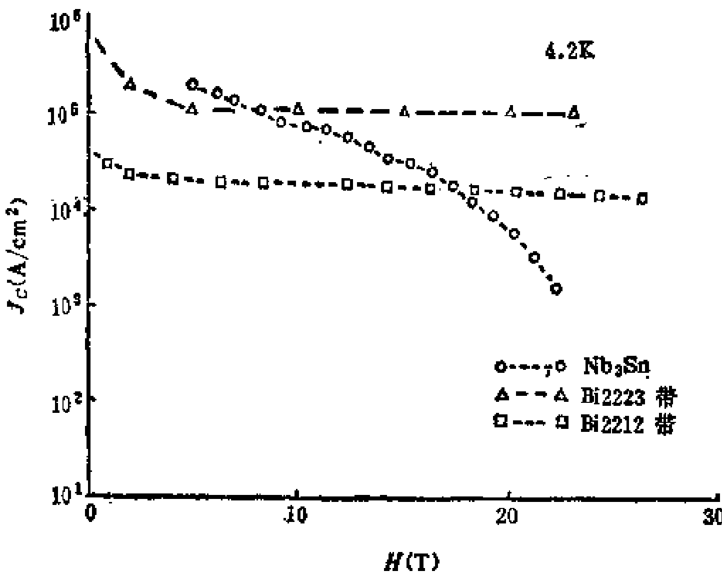


图 10-17 4.2K 下，Nb_3Sn、Bi 系 2223、Bi 系 2212 超导材料载流特性的比较图[29]

第三节 磁通蠕动

高温超导氧化物混合态的实验与理论研究已有大量的报导，最近 Brandt[30] 发表的综合性文章收集了两百余篇学术论文。Tinkham[31] 对高温超导氧化物混合态的磁通运动和电阻问题发表了专题性评述文章。我们试图与传统超导体混合态的知识相衔接，在介绍传统超导体混合态磁通蠕动的基础上描述高温超导氧化物混合态的实验现象。避开对高温超导氧化物混合态磁通结构性质和磁通钉扎的讨论，仅介绍主要的实验结果引进定性理解的物理图象。

一、传统超导体混合态的磁通蠕动

在第九章中，由非理想第二类超导体混合态内时时处处钉扎力密度与驱动力密度平衡($|\boldsymbol{F}_p| = |\boldsymbol{F}_D|_c$)定义混合态非均匀磁通分布的临界态。这是忽略了温度影响的临界态描述，由此得到的临界电流密度和临界非均匀磁通分布，表示为 J_{co} 和 $(dB(x)/dx)_{co}$ (下角标 co 表示温度为 0 K 时的临界态)。由钉扎力密度决定的临界驱动力密度 $|\boldsymbol{F}_D|_c$ 不随时间变化，即存在不随时间变化稳定的 J_{co} 和 $(dB(x)/dx)_{co}$。因此它们不随时间衰减和不出现热激活磁通蠕动引起的耗散。

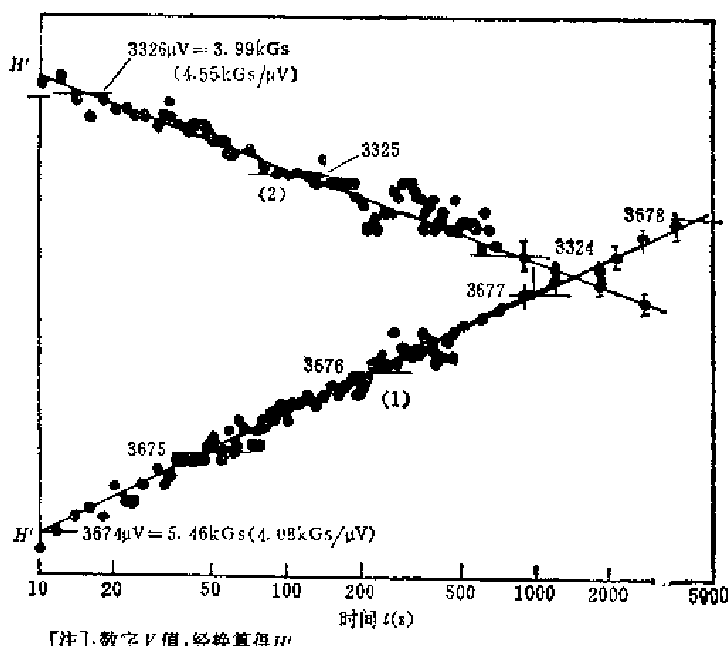
60 年代初，Anderson[32] 和 Kim[33] 观察到在有限温度（$T < T_C$）下，传统非理想第二类超导体的热激活磁通蠕动现象并提出了 Anderson-Kim 磁通蠕动模型。

Kim[33] 用 NbZr 超导合金管状样品，外磁场 $\boldsymbol{H}$ 平行于管的轴线，在 4.2K 和 3.3K 温度下测量 NbZr 管轴线中央位置的内场 $\boldsymbol{H'}$ 随外磁场 $\boldsymbol{H}$ 的变化关系。在实验测得 $\boldsymbol{H}$ 与 $\boldsymbol{H'}$ 关系曲线的同时观察到 $\boldsymbol{H'}$ 随时间的变化关系，如图 10-18 所示：曲线 1 表示在外磁场 $\boldsymbol{H}$ 升高过程中的屏蔽磁通部分(H')；曲线 2 表示在外磁场 $\boldsymbol{H}$ 降低过程中的俘获磁通部分。图 10-18 的时间轴取对数尺度，实验结果表明屏蔽磁通或俘获磁通随时间的衰减关系为

$$H' \propto \log t \qquad (10\text{-}1)$$

在对数时间轴上取 10^1s 到 10^2s 间隔为第一格，10^2s 到 10^3s 为第二格，则屏蔽磁通或俘获磁通随时间的衰减存在对数衰减率 R，即

$$R = \frac{dH'}{d[\log t]} \sim 5\text{Gs/每格} \qquad (10\text{-}2)$$



(1) 屏蔽磁通部分，(2) 俘获磁通部分[33]

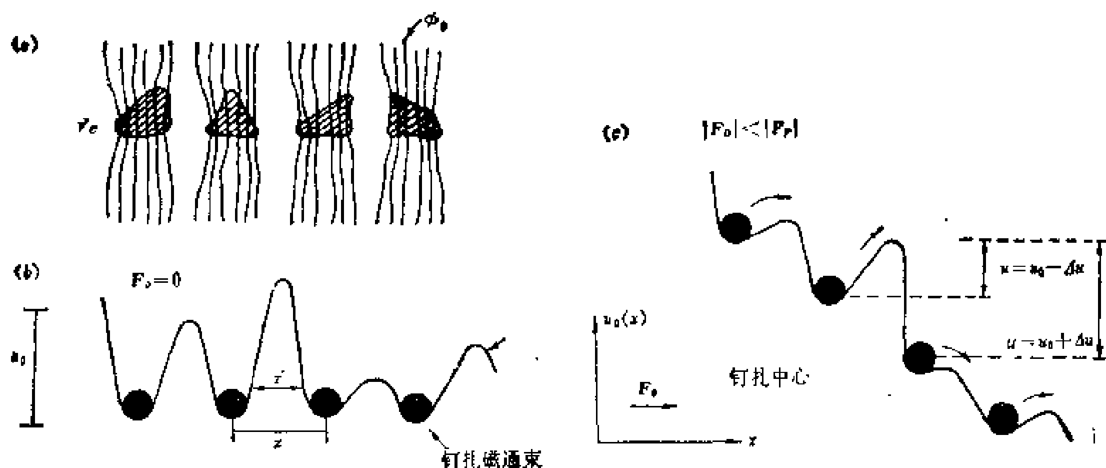
图 10-18 Nb-Zr 管 H' 随时间的衰减关系

管状样品的壁厚为 w，其轴线中央处的 H' 可表示为

$$H' = H \pm k\int_0^w J[B(r)]dr \qquad (10\text{-}3)$$

其中 H 是外磁场，k 是常数，$J[B(r)]$ 是管状样品内部的持续超导电流密度，r 是由管内壁算起的半径。外磁场升高过程中的屏蔽磁通部分 H' 取等号右方的负号；外磁场降低过程中的俘获磁通部分 H' 取等号右方的正号。现在测得 H' 有对数时间衰减关系(10-1)式，一方面表明 H- H' 实验曲线仅是准平衡状态的描述，另一方面反映了管状样品内部持续超导电流密度 $J[B(r)]$ 随时间的衰减。对于非理想第二类超导体，$J[B(r)]$ 由表面 λ 层内的持续超导电流密度和体内的临界电流密度 $J_C(H.T)$ 组成。在有限温度（$T < T_C$）下 H' 随时间的衰减是由于 $J_C(H.T)$ 随时间的衰减形成的。衰减随着时间的延长越来越慢，直到仅存在表面 λ 层内的持续超导电流时不再衰减。设 $M = H' \pm H = 1000$Gs（正负号表示屏蔽或俘获）$R = 10$ Gs/每格，粗略地估算屏蔽磁通或俘获磁通完全衰减需约 10^{97} 年，可见温度引起的磁通蠕动是非常缓慢的。对于传统非理想第二类超导体忽略了这种缓慢磁通蠕动。

Anderson-Kim 磁通蠕动模型。首先唯象地引进单位体积内元钉扎在钉扎力密度中起作用的部分构成有效钉扎势，记作 u_0。$T = 0$K，钉扎力密度为 $F_p(0)$。驱动力密度 $F_D(=JB)$ 小于钉扎力密度 $F_p(0)$ 时，磁通线不能越过有效钉扎势垒 u_0 发生运动。在低于临界温度的有限温度 T 条件下，Anderson 提出由于热激活存在多根磁通线组成磁通束的合作运动，即驱动力密度小于钉扎力密度时也存在热激活磁通蠕动。Anderson-Kim 磁通蠕动模型示意图如图 10-19 所示。其中(a)表示热激活磁通蠕动的单元磁通束，热激活体积为 V_C。(b) 表示驱动力密度为零时磁通束被钉扎的自由能。磁通束处于钉扎势阱位置，磁通束有效钉扎势的空间范



(a) 热激活磁通束体积 V_C；(b) 驱动力为零时磁通束的有效钉扎势；
(c) 驱动力密度为 $F_D(<F_p)$ 时磁通束的有效钉扎势

图 10-19 Anderson-Kim 磁通蠕动模型示意图

围为 X'，相邻两个钉扎势阱的距离为 X，平均的磁通束有效钉扎势垒高度为 u_0。(c)表示驱动力密度 $F_D(=JB)$ 小于钉扎力密度 F_p 时磁通束被钉扎的自由能示意图，在 $T=0$K 时由(c)可见磁通束不能越过势垒发生运动，但在有限温度 $T(<T_C)$ 时磁通束由左向右(即驱动力方向)跳过有效势垒的高度为

$$u=u_0-\Delta u \tag{10-4}$$

其中 Δu 是磁通束在驱动力作用下移动距离为 X' 时所做的功，即

$$\Delta u=|F_D|V_CX' \tag{10-5}$$

在有限温度 $T(<T_C)$ 时，热激活使磁通束沿着驱动力方向跳过有效钉扎势垒几率(每秒从一个钉扎中心跳到相邻另一个钉扎中心的次数)为

$$w=w_0e^{-u/kT}=w_0e^{(-u_0+\Delta u)/kT} \tag{10-6}$$

其中 w_0 是尝试频率。相应的磁通束蠕动速度为

$$v=wX=v_0e^{(-u_0+\Delta u)/kT} \tag{10-7}$$

其中 $v_0=w_0X$ 是驱动力密度 $|F_D|$ 增大到使 u 为零时的磁通蠕动速度，即驱动力密度增大到等于钉扎力密度 $|F_p|$ $(J=J_C)$ 时的磁通蠕动速度。如图 10-20 所示，$J=J_C$ 时有

$$u_0=\Delta u=|F_D|V_CX'=|F_p|V_CX' \tag{10-8}$$

这时磁通束在驱动力作用下开始进入脱钉的磁通粘滞流动范围。在 $J\leqslant J_C$ 的条件下，有 $u_0\geqslant\Delta u$，即

$$u_0+\Delta u\gg u_0-\Delta u\sim 0 \tag{10-9}$$

因此，由图 10-20 可见可以近似地仅考虑沿着驱动力方向的磁通蠕动写出(10-6)和(10-7)式。值得注意的是，这时忽略了在驱动力反方向磁通束跳过有效钉扎势垒的几率。

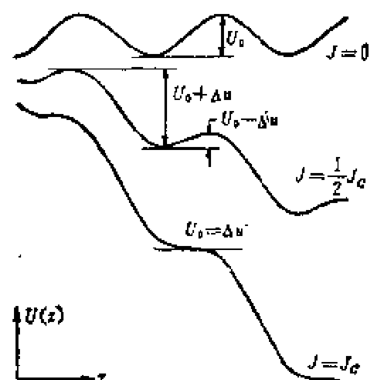


图10-20 不同驱动力密度$|F_D|(=JB)$时，磁通蠕动有效势垒高度的变化[34]

二、考虑到热激活的临界态描述

如前所述，实验上观察到屏蔽磁通或俘获磁通随

时间存在对数时间衰减关系，考虑到热激活引起的磁通蠕动得到(10-7)式，因此在有限温度$T(<T_C)$条件下驱动力密度小于钉扎力密度时，仍然存在磁通蠕动速度 v_0。由于热激活，完全理想静止的混合态非均匀磁通分布的临界态不复存在了，热激活的结果是使非均匀磁通分布趋向于均匀的磁通分布。因此用驱动力密度等于钉扎力密度定义混合态非均匀磁通分布的临界态概念需要修正。

将(10-5)式代入(10-7)式得到有限温度T时沿着驱动力方向的磁通蠕动速度为

$$v = v_0 e^{(-u_0(T)+|F_D|V_C X')/kT} = v_0 e^{-u_0(T)/kT} e^{|F_D|V_C X'/kT} \tag{10-10}$$

为了和不存在磁通蠕动的情况相比较，在 $T = 0\mathrm{K}$ 时仍用驱动力密度等于钉扎力密度定义临界驱动力密度，即

$$|F_D|_C(0) = |F_p|(0) = u_0(0)/V_C X' \tag{10-11}$$

将(10-11)式代入(10-10)式有

$$v = v_0 e^{\left(-u_0(T)+u_0(0)\frac{|F_D|}{|F_D|_C(0)}\right)/kT} = v_0 e^{-\frac{u_0(T)}{kT}} e^{\frac{|F_D|}{|F_D|_C(0)}\frac{u_0(0)}{kT}} \tag{10-12}$$

磁通蠕动速度非常缓慢，用实验上观察不到磁通蠕动速度的极小值 $v_{\min}$ 定义为有限温度T时混合态的临界态。即由(10-12)式中取 $v = v_{\min}$ 令 $|F_D| = |F_D|_C(T)$（有限温度下观察不到磁通蠕动的临界驱动力密度）则有

$$\frac{|F_D|_C(T)}{|F_D|_C(0)} = \frac{u_0(T)}{u_0(0)} - rt \tag{10-13}$$

其中

$$t = T/T_C$$

$$r = \left[\frac{kT_C}{u_0(0)}\ln\frac{v_0}{v_{\min}}\right] \tag{10-14}$$

由(10-13)可见温度由零K升高到T时，考虑到热激活磁通蠕动定义的临界驱动力密度$|F_D|_C(T)$相对$|F_D|_C(0)$的降低有两部分，第一项是磁通束有效钉扎势u_0随温度升高的降低，第二项是磁通蠕动的贡献。简化磁通束有效钉扎势的复杂性，令热激活体积V_C全部被磁通线芯子所占据，u_0近似表示为

$$u_0(T) = V_C \cdot \frac{1}{2}\mu_0 H_{cm}^2(0)(1-t^2)^2 \sim u_0(0)(1-t^2)^2 \tag{10-15}$$

其中 H_{cm} 是热力学临界场，在 $t \ll 1$ 时用(10-15)式可将(10-13)式近似表示为

$$|F_D|_C(T) \sim |F_D|_C(0)(1-\beta t^2 - \gamma t) \tag{10-16}$$

其中$\beta \sim 1$。(10-16)式表明：有限温度T时临界驱动力密度相对温度为0 K时临界驱动力密度的降低来源于两部分，其一来源于磁通束有效钉扎势本身与温度的关联，它与温度的关系是非线性的t^2关系，其二来源于热激活磁通蠕动部分与温度的关联，这是线性的t^1关系。由(10-16)式可见在温度充分低（$t<\gamma/\beta$）的条件下热激活磁通蠕动部分的线性项起主导作用。Kim[35] 和 Campbell[36] 的实验结果与上述讨论一致。

三、磁通蠕动衰减的对数时间关系

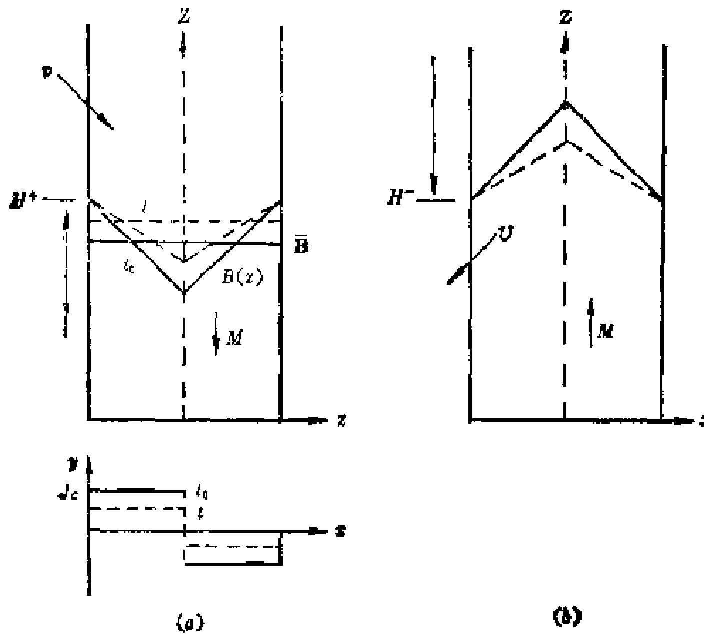
对于磁通蠕动衰减的对数时间关系，Beasley 等[37]从磁扩散考虑进行了严格的推导。我们试图避开烦琐的数学推导定性分析得到定性的结果。

在确定的外磁场 $H(<H_{C2})$ 且磁通穿透整个样品的情况下，用毕恩模型定性地描述混合态的临界态。厚为$2d$的无限大平板样品，外磁场$\boldsymbol{H}$平行于板面的非均匀磁通分布临界态如

图 10-21 示意。图 10-21(a) 表示外磁场升高达到 H^+ 的过程，在参考时间 t_0 时刻临界态的 $B(x)$ 和 $J_C(x)$ 分布如图中实线所示。由 $B(x)$ 可得到样品内平均的磁感应强度 $\bar{B}$($\bar{B} < \mu_0 H^+$)。令单位质量或单位体积的磁化强度为 $\bar{M}$(第一章第三节定义为磁化强度 I),则有

$$\bar{B} = \mu_0 H^+ + \mu_0 \bar{M}$$

或 $$-\bar{M} = H^+ - \bar{B}/\mu_0 \tag{10-17}$$



(a) 外磁场H升高过程达到H^+; (b) 外磁场H降低过程达到H^- ($H^+ = H^-$)

图 10-21　非均匀磁通分布的毕恩模型定性描述

样品内的临界电流密度 J_C 形成磁通屏蔽作用,$\bar{M}$ 在外磁场的反方向为负。在 $H = H^+$ 时,

$$-\bar{M} = H^+ - \frac{\bar{B}}{\mu_0} \propto \left(\frac{dB(x)}{dx}\right)_C \propto J_C \tag{10-18}$$

图 10-21(b) 表示外磁场降低到 H^-的过程。$\bar{M}$为正，出现磁通俘获现象。

不考虑热激活磁通蠕动时，$\bar{B}$ 不随时间变化,$\bar{M}$和 J_C 都取确定值。考虑到热激活磁通蠕动，如图 10-21(a) 所示存在磁通蠕动速度 v 沿着驱动力方向指向样品体内。原 t_0 时刻为实线所示的 $B(x)$、$J_C(x)$ 分布，在磁通蠕动下经过 $t-t_0$ 时间，t 时刻的 $B(x)$ 和 $J_C(x)$ 分布如图中虚线所示。由于磁通蠕动外磁场进入样品体内，$\bar{B}$ 随时间变化$\bar{M}$和 J_C 不再是确定的数值。同理在图 10-21(b) 所示情况下,沿着驱动力方向的磁通蠕动速度 v 指向样品外。因此把磁通蠕动引起的衰减(如 H' 或 $\bar{M}$)看成是 J_C(或临界驱动力密度)的衰减。

用磁通蠕动速度 v 的表达式(10-10)，当外磁场为H温度为T时，Campbell[38] 以 $J_C(T)$ 表示不存在磁通蠕动的临界电流密度,即

$$|F_D|_C(T) = |F_p|(T) = u_0(T)/V_C X' = J_C(T)B \tag{10-19}$$

并将驱动力密度 $|F_D|$ 表示为 JB，则(10-10)式可改写为:

$$v = v_0 e^{-\left(1-\frac{J}{J_C(T)}\right)\frac{u_0(T)}{kT}} \tag{10-20}$$

磁感应强度为B(单位面积上磁通束提供的磁通量)则磁通蠕动速度 v 产生的电场为

$$E = Bv = Bv_0 e^{-\left(1-\frac{J}{J_C(T)}\right)\frac{u_0(T)}{kT}} \tag{10-21}$$

用实验上观察不到的极小电场值 E_{min} 定义当温度为 T 且考虑到磁通蠕动时的临界电流密度，$J'_C(T)$，即由(10-21)式中 $E = E_{min}$ 时取 $J = J'_C(T)$ 即

$$J'_C(T) = J_C(T)\left(1 - \frac{kT}{u_0(T)} \ln \frac{Bv_0}{E_{min}}\right) \tag{10-22}$$

用 $|F_D|_C(T)=J_C(T)B$ 和 $|F_D|_C(0)=J_C(0)B$ 由(10-13)式可见不考虑磁通蠕动的临界电流密度 $J_C(T)$ 是 $\frac{u_0(T)}{u_0(0)}J_C(0)$，$J_C(T)$ 包含了温度对磁通束有效钉扎势的作用。

将磁通蠕动感生的电场和超导电流密度相联系，有

$$dJ/dt \propto E = Bv_0 e^{-\left(1-\frac{J}{J_C(T)}\right)\frac{u_0(T)}{kT}} \tag{10-23}$$

在充分长的时间内有解的形式

$$J(t)-J_C(T)=J_C(T)\frac{kT}{u_0(T)}\ln t \tag{10-24}$$

临界态时，$J(t)=J_C(T,t)$，则

$$J_C(T,t)-J_C(T)=J_C(T)\frac{kT}{u_0(T)}\ln t \tag{10-25}$$

用(10-18)式可得到磁化强度M随时间的衰减关系

$$M(T,t)-M(T)=M(T)\frac{kT}{u_0(T)}\ln t \tag{10-26}$$

其中 $M(T)$ 是温度为T时，磁通完全穿透样品的参考时刻 t_0 的磁通蠕动起始磁化强度，令 $M(T)=M_0$ 则由(10-26)式可写出M随时间衰减的对数衰减率 R，

$$R=\frac{dM(T,t)}{d[\ln t]}=M_0\frac{kT}{u_0(T)} \tag{10-27}$$

Beasley[37] 引进磁通蠕动的磁通流密度D（D是单位时间流过垂直于B和 dB/dx 方向上单位长度上的磁通量），推导出半径为 ρ 的柱状样品内总磁通量 Φ 随时间的衰减关系

$$\Phi(t)=\Phi(t_0)\pm 2\pi\rho\phi(\rho)\ln(t/t_0)$$

其中 t_0 是起始参考时间，$\phi(\rho)$ 是和时间无关的在柱状样品表面上的磁通流密度，$D(r,t)=\Delta(t)\phi(r)$。 ± 号表示流入和流出两种情况，分别相应于磁通屏蔽和磁通俘获部分。Youwen Xu[39] 用 Beasley 的严格推导结果对Y系123相粉末 c 轴定向取向样品的磁通蠕动与温度、外磁场关系的实验结果进行了分析讨论。

第四节　热助磁通流动

一、热助磁通流动

在上一节中，由 $u_0\sim\Delta u(J\sim J_C)$ 条件略去了在驱动力密度反方向的磁通蠕动，得到有关磁通蠕动的 ω 和 v 的表达式(10-6)和(10-7)式。进而得到 $J\sim J_C$ 时磁通蠕动产生的电场为

$$E=Bv_0 e^{-\left(1-\frac{J}{J_C(T)}\right)\frac{u_0(T)}{kT}}$$

由此可见磁通蠕动在 $I\sim V$（或 $J\sim E$）特性曲线上具有非线性的指数关系。

Tinkham[40] 考虑到驱动力密度反方向的磁通蠕动，将沿着驱动力密度方向的磁通蠕动几率记作 ω^+，在驱动力密度反方向的磁通蠕动几率记作 ω^-，分别表示为：

$$\omega^+=\omega_0 e^{-(u_0(T)-\Delta u)/kT} \tag{10-28}$$

$$\omega^-=\omega_0 e^{-(u_0(T)+\Delta u)/kT} \tag{10-29}$$

因此得到沿着驱动力密度方向跳过有效钉扎势垒的净几率为 ω，即

$$\omega = \omega^{+} - \omega^{-} = \omega_0 e^{-u_0(T)/kT}\left(e^{\frac{\Delta u}{kT}} - e^{-\frac{\Delta u}{kT}}\right) = 2\omega_0 e^{-u_0(T)/kT}\sinh(\Delta u/kT) \quad (10\text{-}30)$$

其中

$$\Delta u = |F_D| V_C X' = JBV_C X' \quad (10\text{-}31)$$

用(10-19)式定义的 $J_C(T)$ 与(10-31)式,将(10-30)式表示为

$$\omega = 2\omega_0 e^{-\frac{u_0(T)}{kT}}\sinh\left(\frac{J}{J_C(T)}\frac{u_0(T)}{kT}\right) \quad (10\text{-}32)$$

相应的沿着驱动力方向磁通蠕动净速度是

$$v = 2v_0 e^{-\frac{u_0(T)}{kT}}\sinh\left(\frac{J}{J_C(T)}\frac{u_0(T)}{kT}\right) \quad (10\text{-}33)$$

磁通蠕动感生的电场为

$$E(J) = 2v_0 B e^{-\frac{u_0(T)}{kT}}\sinh\left(\frac{J}{J_C(T)}\frac{u_0(T)}{kT}\right) \quad (10\text{-}34)$$

这里 J 是和驱动力密度有关的外加传输电流密度,有效钉扎势不仅是温度函数而且和 B 有关,记为 $u_0(T, B)$, Campbell 在外磁场为 H 温度为 T 时引进的不存在磁通蠕动的临界电流密度也和 B 有关,(10-19)式应写为

$$u_0(T, B) = J_C(T, B) BV_C X' \quad (10\text{-}35)$$

在一定的温度和 B 的条件下(将不存在磁通蠕动的临界电流密度 $J_C(T, B)$ 表示为 J_C),比较(10-31)和(10-35)式,则有 J_C 和传输电流密度 J 之间的限定关系

$$\frac{J_C}{J} = \frac{u_0}{\Delta u} = \frac{u_0}{JBV_C X'} \quad (10\text{-}36)$$

(10-34)式中的 v_0 是驱动力密度增大到等于钉扎力密度($J = J_C$)时的磁通蠕动速度,有

$$Bv_0 = E_0 = \rho_0 J_C$$

其中 ρ_0 是 $J = J_C$ 时的电阻率,将(10-34)式写为:

$$E(J) = 2\rho_0 J_C e^{-\frac{u_0}{kT}}\sinh\left(\frac{J}{J_1}\right) \quad (10\text{-}37)$$

其中:

$$J_1 = J_C \frac{kT}{u_0} \quad (10\text{-}38)$$

将(10-37)式双曲正弦函数用图形表示,如图 10-22 所示。由 $\sinh(x) = \frac{1}{2}(e^x - e^{-x})$,当 $x \gg 1$ 可略去 e^{-x}, $\sinh(x) \approx \frac{1}{2}e^x$。即当 $J \gg J_1$ ($J \sim J_C$) 时(10-38)式可近似表达为(10-21)式并改写成

$$E(J) = \rho_0 J_C e^{-u_0/kT} e^{J/J_1} = \rho J,\ J \gg J_1 (J \sim J_C) \quad (10\text{-}39)$$

其中 ρ 是传输电流密度为 J 时的磁通蠕动电阻率,即

$$\rho = \rho_0 e^{-u_0/kT} e^{J/J_1} \quad (10\text{-}40)$$

由图 10-22 可见当 $J \ll J_1$ 时,在驱动力密度反方向的磁通蠕动(ω^-)不可忽略,$\sinh x$ 在 $x \ll 1$ 时可近似表示为 $\sinh x \approx x$。即在 $J \ll J_1$ 的条件下,将(10-37)式写为

$$E(J) = 2\rho_0 J_C e^{-\frac{u_0}{kT}} \frac{J}{J_1} = \rho_{TAFF} J,\ J \ll J_1 \quad (10\text{-}41)$$

其中 ρ_{TAFF} 是传输电流密度为 J 时,考虑到驱动力密度反方向磁通蠕动时的电阻率,即

$$\rho_{TAFF} = 2\rho_0 \frac{u_0}{kT} e^{-\frac{u_0}{kT}} \quad (10\text{-}42)$$

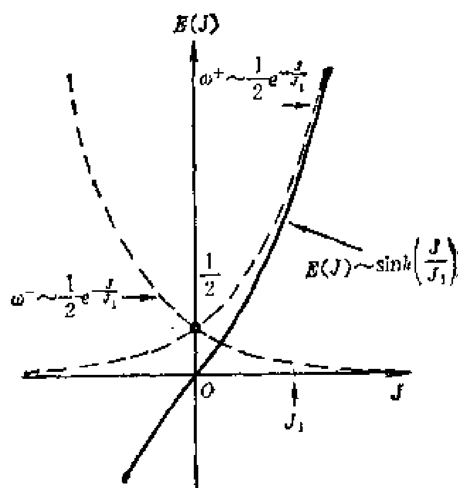


图 10-22　磁通蠕动的双曲正弦函数关系

从净几率 ω 表达式(10-30)出发,在 $\Delta u \ll kT$ 的条件下用 $\Delta u = JBV_C X'$ 和 $E = Bv = B\omega X$ 可得到 ρ_{TAFF} 的另一种表达形式,即

$$\rho_{TAFF} = 2\omega_0 X B^2 \frac{V_C X'}{kT} e^{-\frac{u_0}{kT}} \quad (10\text{-}43)$$

其中 $B = \phi_0 / a_\square^2$ (见(8-70)式表示的四方磁通格子,ϕ_0 是磁通量子)。X、X' 和 V_C 见第四节 Anderson-Kim 磁通蠕动模型中的简化说明,它们和磁通结构和磁通钉扎性质有关,Palstra[34] 写出 X、X' 和 V_C 的表达形式并用(10-43)式对高温超导氧化物混合态的损耗状态进行了讨论。

在 $J \ll J_1$ 时,计及在驱动力反方向的磁通蠕动,得到类似欧姆定律的关系式(10-41)。$J \ll J_1$ 条件,在(10-30)式中表示为 $\Delta u \ll kT$,由 J 引起的驱动力密度使有效钉扎势的变化 Δu 小于 kT;称这种欧姆损耗形式的磁通蠕动为热助磁通流动。在 $J \gg J_1$ 接近 J_C 时,在(10-30)式中简化条件表示为 $\Delta u \gg kT$,由 J 引起的驱动力密度使有效钉扎势的变化 Δu 大于 kT,仅考虑沿着驱动力方向的磁通蠕动得到非欧姆的指数关系(10-39)式,称这种非欧姆损耗形式的磁通蠕动为热激活磁通蠕动。

Brandt[41] 提出磁通蠕动的"标定理论"将上述两种磁通蠕动机制和第九章介绍的驱动力密度大于钉扎力密度时出现的磁通粘滞流动机制形成的 $E \sim J$ 特性曲线用图 10-23 表示。其中曲线①表示外磁场和温度很低的情况,这时只出 $J \sim J_C$ 时热激活磁通蠕动和 $J \gg J_C$ 时磁通粘滞流动。磁通流阻率表示为 $\rho_f = \rho_N B / B_{C2}$ (9-87)式。曲线②和③表示外磁场和温度增高后的 $E \sim J$ 特性曲线,除了上述热激活磁通蠕动和磁通粘滞流动之外,出现了具有线性电阻率 ρ_{TAFF} 的热助磁通流动部分($J \ll J_C$)。由(10-38)式温度和外磁场升高使 J_1 增大,从而在 $J \ll J_1$ 条件下可以观察到 ρ_{TAFF}。对于在一定外磁场和温度条件下出现的曲线②其中有热助磁通流动部份,这里存在 $J \to 0$ 时混合态磁通格子处于何种状态的问题。在热助磁通流动的条件下,$u_0(T)$ 变得很小,不考虑磁通蠕动的 J_C 或 $(dB/dx)_C$ 变得很低。

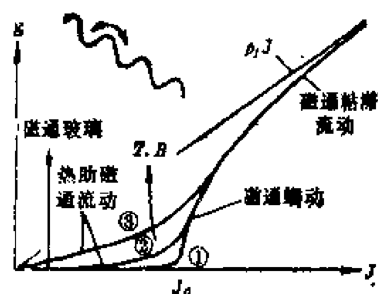


图 10-23　三种磁通运动机制形成 $E \sim J$ 关系曲线示意图[30]

二、超导电阻转变和耗散状态

Palstra 等[34]用 Bi 系 2212 相单晶测得电阻率 ρ 与温度 T 的超导电阻转变曲线如图 10-24 所示。图 10-24 上小插图表示外磁场为零时从低温到室温的电阻温度转变曲线。图 10-24 下图是高磁场下电阻温度转变开始出现低电阻部分的放大曲线。由图 10-24 上图可见在高磁场

下(已进入混合态)，电阻温度转变曲线明显增宽。随着外磁场的增加电阻温度转变曲线的形状也变得复杂。我们将注意力集中于在高外磁场下开始出现低电阻的区域，将 Bi 系 2212 相单晶样品外磁场为 0、0.1、1、10T 垂直于 a-b 面时的 $\rho \sim T$ 曲线用 $\log\rho \sim 1/T$ 关系表示如图 10-25。由图 10-25 可见，在低电阻范围内（1μΩcm - 10^{-4}μΩcm），$\log\rho \sim 1/T$ 的线性关系可表示为

$$\rho(T,H) = \rho_0 e^{-u_0/kT} \tag{10-44}$$

其中 u_0 是 $\log\rho \sim 1/T$ 直线的斜率。(10-44)式说明高外磁场下随温度的增加开始出现的低电阻可能与某种热激活有关，其激活能为 u_0。

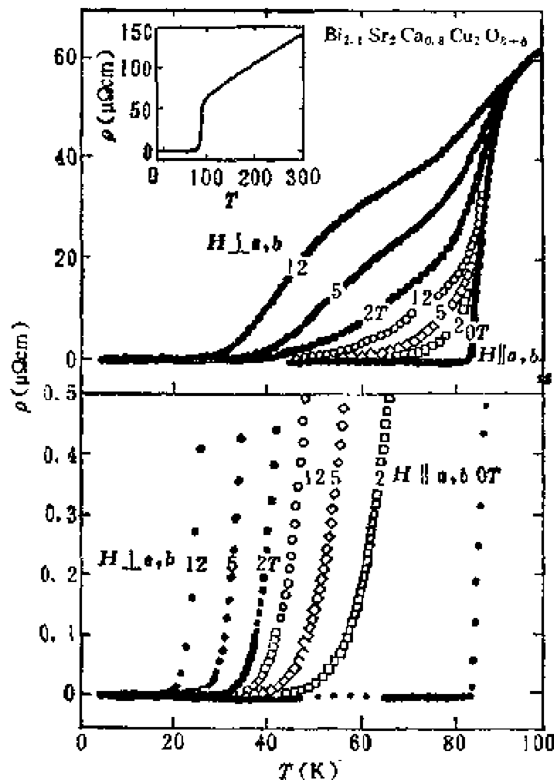


图10-24 Bi 系2212相，$H = 0$，$H \perp a$-b 面和 $H /\!/ a$-b 面且取值为 2、5、12T，电阻率 ρ 与温度 T 的关系曲线[34]

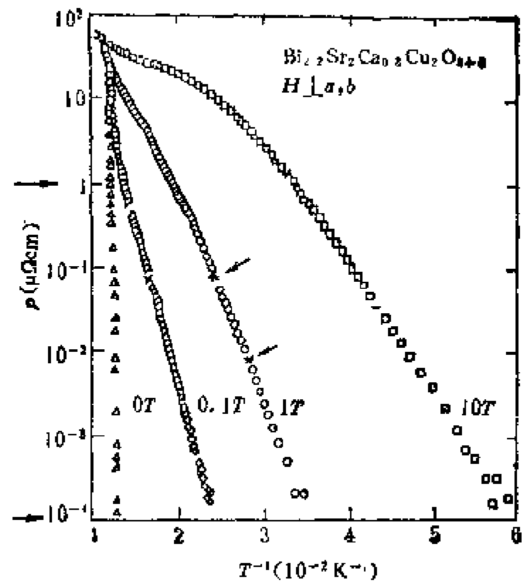


图10-25 Bi 系2212相，$H = 0$，$H \perp a$-b 面取 0.1、1、10 T，$\log\rho \sim 1/T$ 曲线。取曲线上*(或箭头)处测量 I-V 特性曲线[34]

在图 10-25 的低电阻范围内取 * 所指处的外磁场值和温度值，测量样品的 $I \sim V$（或 $J \sim E$）特性曲线，测得 I 与 V 之间存在线性关系具有欧姆耗散性质。箭头所指 * 处的典型 $I \sim V$ 特性曲线如图 10-26 所示。图中两条曲线相应于相同的外场 $H = 1$T 垂直于 a-b 面，两个不同温度（36K、42K）时双对数电场和电流密度(或双对数电压和电流)线性关系。这表明在同一高外磁场条件下，一定的温度范围内存在上述线性的欧姆型损耗关系，双对数电流密度和电场的直线关系斜率为 1。

由实验测得的 (10-44) 式和一定温度范围内存在的线性欧姆型损耗关系与热助磁通流动机制 $E(J)$ 和 ρ_{TAFF} 表达式(10-41)、(10-42)作比较，可见在高场下一定的温度范围内存在热助磁通流动。

对于 Y 系 123 相单晶的激活能 u_0[34] 近似表示为

$$\mu_0 \propto (1-t)^{3/2}/B \tag{10-45}$$

其中 $t=T/T_C$，$B=\mu_0 H$。

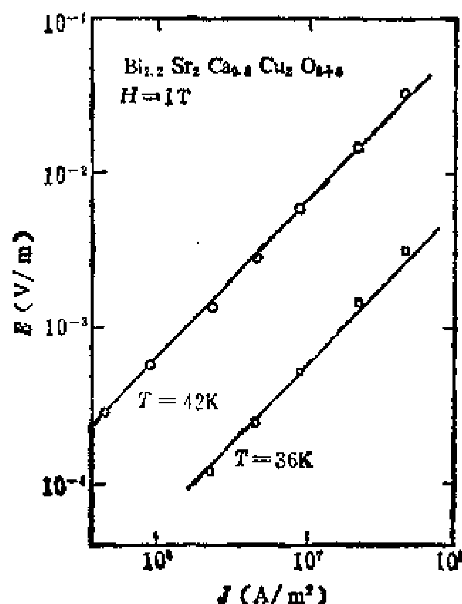


图 10-26　双对数电流密度与电场的线性关系
大范围内存在欧姆型耗散，线性关系的斜率是 1[38]

第五节　不可逆温度

Müller 等[42]在 LaBaCuO 超导体的研究中最早提出超导氧化物中存在"不可逆温度"和"不可逆线"问题。此后在高温超导氧化物中观察到相同的实验现象。

我们选用 Bi 系 2212 相粉末 c 轴定向取向块状样品为例[43]，介绍不可逆温度和不可逆线的实验测定。当样品在低温处于超导态时外加磁场升温过程和温升到临界温度时再保持外磁场不变的冷却过程中，测量样品的负磁化强度与温度的关系，如图 10-27 所示。图 10-27 中的 ∘ 点表示样品在外磁场为零时先降温到 T_0（$<T_{CH}$，样品进入超导态）再加外磁场 H 平行于样品的 c 轴且为 1 T。由 T_0 开始升温逐点测量样品的负磁化强度 $-M_1$ 与温度 T 的关系。$-M_1(T)$ 曲线由 ∘ 点表示。温度升高到临界温度 T_{CH} 时样品转变为正常态，负磁化强度 $-M_1(T_{CH})$ 为零

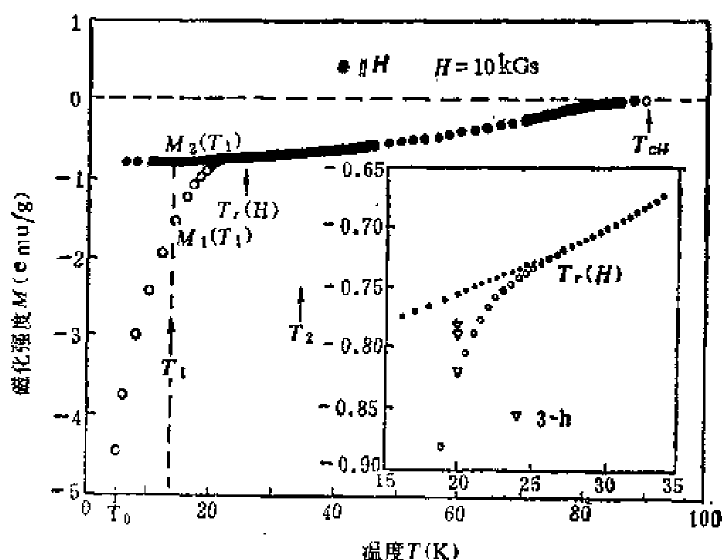


图10-27　Bi 系 2212 相粉末 c 轴定向取向样品，$H/\!/C$ 且为 1T，零场冷却后加场升温和高温加场后冷却，负磁矩 M 与温度 T 的关系曲线[43]

（样品正常态无顺磁性）。这是样品在低温处于超导态时，外加磁场后升温过程逐点测量的样品负磁化强度 $-M_1(T)$。图 10-27 中●点表示升温到临界温度 T_{CH} 时保持外磁场H不变，由 T_{CH} 降温逐点测量样品的负磁化强度 $-M_2(T)$。

实验曲线图 10-27 表明在上述确定外磁场条件下的热循环过程中存在两个温度范围，其一是 $M_1(T)$ 与 $M_2(T)$ 曲线不重合温度范围，在这个温度范围内负磁化强度-温度关系曲线不可逆；其二是 $M_1(T)$ 与 $M_2(T)$ 曲线重合温度范围，在这个温度范围内负磁化强度-温度关系曲线可逆。称具有可逆性温度范围的低温下限为不可逆温度，记作 $T_r(H)$。图 10-27 中的插图是将接近 $T_r(H)$ 温度区域的曲线放大从而确定 $T_r(H)$ 值。插图中的▽点表示 $T=20K$ 经三小时 $M_1(20K)$ 由于磁通蠕动随时间的衰减。

设样品的平均磁感应强度为 $\bar{B}$，则负磁化强度随温度的变化可表示为平均磁感应强度 $\bar{B}$ 随温度的变化，即

$$\bar{B}(T)=\mu_0H-\mu_0M(T) \tag{10-46}$$

外磁场为零时降温到 $T_0(<T_{CH})$ 处于迈斯纳态，再加外磁场 $H(<H_{C2})$ 样品进入混合态（样品的 H_{C1} 很低），这时进入样品体内的平均磁感应强度为 $\bar{B}_1(T_0)=\mu_0H-\mu_0M_1(T_0)$。从 T_0 升温过程中测得 $M_1(T)$ 随温度升高而减小，由(10-46)式可见体内平均磁感应强度从 $\bar{B}_1(T_0)$ 不断增加，直到温度升高为 T_{CH} 时 $-M_1(T_{CH})=0$，体内平均磁感应强度增高为 $\bar{B}_1(T_{CH})=\mu_0H$。由此可见冷却加场后升温过程的 $-M_1(T)$ 曲线相应于磁通不断进入样品体内的过程。

在 $T=T_{CH}$ 时保持外磁场H不变，样品体内已有磁感应强度 $\bar{B}_2(T_{CH})=\mu_0H$，由 T_{CH} 降温测得的 $-M_2(T)$ 随温度降低而增大，由(10-46)式可见体内平均磁感应强度从 $\bar{B}_2(T_{CH})$ 不断减少，直到温度降低为 T_0 时，样品体内保留的平均磁感应强度为 $\bar{B}_2(T_0)=\mu_0H-\mu_0M_2(T_0)$。由此可见加场后降温过程的 $-M_2(T)$ 曲线相应于样品体内已有磁通不断从体内被排出的过程。

用(10-46)式将图 10-27 $-M(T)$ 曲线定性表示为 $\bar{B}(T)$ 曲线，如图 10-28 示意。在图 10-28中选取 $T_1<T_r(H)$，则有 $B_2(T_1)>B_1(T_1)$。这表示在低于不可逆温度 $T_r(H)$ 的温度范围内，$H=H_0$ 时降温到 T_1 样品体内保留的平均磁感应强度 $B_2(T_1)$ 大于升温到 T_1 进入样品体内的平均磁感应强度 $B_1(T_1)$。这是在外磁场为 H_0 时，在温度低于不可逆温度范围内出现的平均磁感应强度-温度关系的不可逆性。类比传统非理想第二类超导体的不可逆磁化曲线，如图 10-28 中插图 $B(H)$ 曲线所示。插图表示在温度 $T=T_1$ 时，外磁场由零升高到 H_{C2}，再由 H_{C2} 降低到零的磁化曲线。由插图

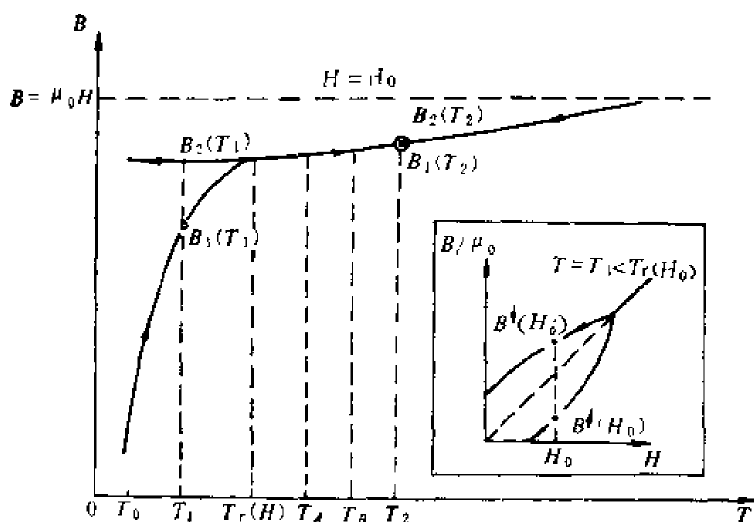


图 10-28　用(10-46)式将 $M(T)$ 曲线表示为 $\bar{B}(T)$ 曲线示意图

可见外磁场由零升高到 $H=H_0$ 时体内磁感应强度 $B^{\uparrow}(H_0)$，低于外磁场由 H_{C2} 降低到 $H=$

H_0 时体内磁感应强度 $B^{\downarrow}(H_0)$。这是由于钉扎作用出现的磁感应强度-外磁场关系的不可逆性。这种升高场强磁通不易进入体内,降低场强磁通又不易从体内被排出的状态与$T<T_r(H)$温度范围内升温磁通不易进入体内，降温磁通又不易从体内被排出的状态类似。因此可将 $T<T_r(H)$ 温度范围内负磁化强度-温度关系的不可逆性理解为由于磁通钉扎作用磁通不易进入体内,体内已有磁通又不易被排出,即体内具有磁通屏蔽和磁通俘获性质出现不可逆性。

在图 10-28 中选取 $T_2>T_r(H)$，则有 $\bar{B}_2(T_2)=\bar{B}_1(T_2)$。这表示在高于不可逆温度 $T_r(H)$ 的温度范围内，$H=H_0$ 时降温到 T_2 样品体内保留的平均磁感应强度 $\bar{B}_2(T_2)$ 等于升温到 T_2 进入样品体内的平均磁感应强度 $\bar{B}_1(T_2)$。在这个温度范围内升温 $\Delta T=T_B-T_A$ 进入样品体内的平均磁感应强度与降温 ΔT 从体内排出的平均磁感应强度相同。这表明高温超导氧化物在 $T>T_r(H)$ 温度范围内的混合态不具有体内磁通屏蔽和磁通俘获性质，温度变化引起样品体内磁通无阻地自由运动从而出现可逆性。

不可逆温度 $T_r(H)$ 就是上述混合态磁通对温度具有不可逆性与可逆性的温度分界点。在不同外磁场取值（$H<H_{C2}$）下重复上述实验可以测得 $T_r\sim H$ 曲线，称为不可逆线记作 $T_r(H)$ 或 $H(T_r)$。在超导相图上表示不可逆线 $H(T_r)$，如图 10-29 所示,其中 $H(T_r)$ 线选自文献[43]，$H_{C1}(T)$ 和 $H_{C2}(T)$ 是示意曲线。由图 10-29 可见不可逆线 $H(T_r)$ 将超导相图中的混合态相区分为两部分,M_1 区域由于磁通钉扎作用体内具有磁通屏蔽和磁通俘获性质因而出现不可逆性;M_2 区域则出现温度对混合态中磁通作用的可逆性。不可逆线 $H(T_r)$ 是混合态中不可逆相区和可逆相区的分界线。在 $H(T_r)$ 曲线之下的状态（M_1 相区内)具有不可逆性,在 $H(T_r)$ 曲线之上的状态（M_2 相区内）具有可逆性。这种 M_2 相区内的可逆性预示着高温超导氧化物在高温高场下不可能具有高临界电流密度。对于 Y 系 123 相块状样品测得不可逆线 $H(T_r)$ 可表示为:

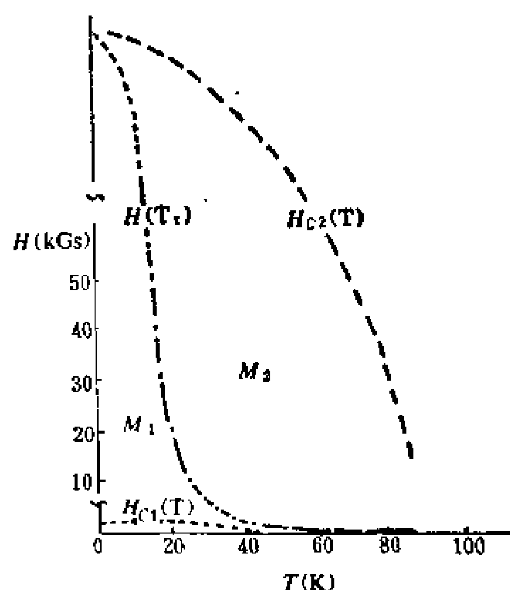


图 10-29 高温超导氧化物 H-T 相图示意

$$H\propto\left[1-\frac{T_r(H)}{T_C(0)}\right]^n$$

其中：$T_C(0)$ 是零场下的临界温度，$n\sim 3/2$。对 M_1 相区内的混合态磁通性质可用传统非理想第二类超导体混合态的非均匀磁通格子结构理解。但 M_2 相区内混合态的磁通相对 M_1 相区内混合态的磁通是否发生了质的变化，$H(T_r)$ 是否和 $H_{C1}(T)$、$H_{C2}(T)$ 类似表示某种相变，即通过 $H(T_r)$ 曲线混合态的磁通格子是否熔化了或转变成为某种磁通玻璃态等问题的讨论参见文献[2]、[30]。超导相图（图 10-29）上的状态从 $E\sim J$ 曲线(图 10-23)上看相当于 $J\rightarrow 0$ 的状态,用热助磁通流动机制,在高温高场下发生热助磁通流动时磁通束有效钉扎势 $u_0(T,B)$ 变得很小(见(10-45)式)，$J\rightarrow 0$ 时驱动力可以略去,高温热激活磁通扩散可能引起热脱钉[30],因此对 M_2 相区的状态具有升温磁通进入体内降温体内磁通被排出的可逆行为，也可定性理解为在高温高场时由热助磁通流动在高温热激活下发生热脱钉,磁通在体内可以无阻地自由运动。

参 考 文 献

[1] P. Chaudhari et al., Phys. Rev. lett., **58** 25(1987) 2684
[2] Ernst Helmut Brandt. Mod. Phys. B., **5** 5(1991) 751
[3] P. Chaudhari et al., Phys. Rev. lett., **60** 16(1988) 1653
[4] C. B. Eom et al., Physica c., 171(1990) 354
[5] D. Dimos et al., Phys. Rev. lett., **61** 2(1988) 219 Phys. Rev. B., 41(1990) 4038
[6] S. E. Babcock et al., letters to Nature **347** 13(1990) 167
[7] T. S. Ravi et al., Phys. Rev. B., **42** 16(1990) 10141
[8] R. W. Baluffi et al., Acta. Met. 30(1982) 1453 W. T. Read et al., Phys. Rev. 78(1950) 275
[9] T. R. Dinger et al., Phys. Rev. lett., **58** 25(1987) 2687
[10] S. Jin et al., Appl. Phys. lett., 53(1986) 2074
[11] S. Jin et al., Appl. Phys. lett., **51** 12(1987) 943
[12] S. Jin et al., Phys. Rev. B., **37** 13(1988) 7850
[13] S. Jin et al., Appl. Phys. lett., **52** 24(1988) 2074
[14] K. Salama et al., Appl. Phys. lett., **54** 23(1989) 2352
[15] H. Küpfer et al., Appl. Phys. lett., **55** 18(1989) 1903.
[16] M. Murakami et al., Japan. J. Appl. Phys., 28(1989) 1189
[17] Zhou Lian et al., Supercond. Sci. Technol., 3(1990) 490
[18] T. X. Lin et al., J. Phys., 3(1991) 6875
[19] C. Michel et al., Z. Phys., 68B(1987) 421
[20] H. Maeda et al., Japan. J. Appl. Phys., 27(1988) L209
[21] M. Takano et al., Japan. J. Appl. Phys., 27(1988) L1041
[22] S. Nomura et al., J. Appl. Phys., **67**(1990) 547
[23] M. Tachiki et al.. Solid. State. Comm. 70(1989) 291
[24] A. I. Larkin et al., J. Low. Temp. Phys., 34(1979) 409
[25] K. Hayashi et al., Supercond. Sci. Technol., 3(1990) 81
[26] R. Flukiger et al., IEEE Trans. on Magn., 27(1991) 1258
[27] Ken-ichi Sato et al., J. Appl. Phys., **70** 10(1991) 6484
[28] Ken-ichi Sato et al., IEEE Trans. on Magn. MAG-27 (1991) 1231
[29] J. Tenbrink et al., IEEE Trans. on Magn. MAG-27 (1991) 1239
[30] Ernst Helmut Brandt. Physica C., 195(1992) 1
[31] M. Tinkham. Physica B., 169 (1991) 66
[32] P. W. Anderson. Phys. Rev. lett., **9** 7(1962) 309
[33] Y. B. Kim et al., Phys. Rev. lett.. **9** 7(1962) 306
[34] T. T. M. Palstra et al., Phys. Rev, B., **41** 10(1990) 6621
[35] Y. B. Kim et al., Phys. Rev. 131(1963) 2486
[36] A. M. Campbell et al., Phli. Mag., 18(1968) 313
[37] M. R. Beasley et. al., Phys. Rev., **181** 2(1969) 682
[38] A. E. Campbell et al., Adv. Phys., 21(1972) 199
[39] Youwen Xu et al., Phys. Rev. B., **40** 16(1989) 10882
[40] M. Tinkham. Introduction to Supercondutivity., McGraw-Hill New York. 1975.
[41] E. H. Brandt. z. Phys. B., 80(1990) 167
[42] K. A. Müller et al., Phys. Rev. lett., 58(1987) 1143
[43] Youwen Xu et al., Phys. Rev. B., **43** 7(1991) 5516

第十一章　单电子隧道效应

在本章中，我们概括介绍贾埃弗(Giaever)于1960年发现的超导结单电子隧道效应[1]。利用这一实验技术，可以方便而准确地测量超导体的能隙和超导态电子谱，并获取超导强耦合理论的实验依据。还可以利用它来研究超导体中的非平衡现象。超导结单电子隧道效应在超导电性的研究中发挥了重要的作用。在应用方面，近年来已研究成功 S-I-S 隧道结混频器，并利用单电子隧道效应做成了声子发生器和声子探测器。

本章内容与下一章(约瑟夫森效应)内容紧密相联系。当超导结的偏置电压不为零时，具有超导电子对隧道效应(即约瑟夫森效应)的超导结中总是同时伴随发生单电子隧道效应。因此，掌握本章的主要内容乃是充分掌握下一章内容的必要准备条件。

第一节　量子力学隧道效应

首先让我们回顾一下量子力学中的势垒穿透问题[2]

一、量子力学隧道穿透几率

设具有一定能量 E 的粒子，沿 x 轴正方向射向方势垒(图11-1)。

$$V(x)=\begin{cases}V_0, & 0<x<a\\ 0, & x<0, x>a\end{cases} \tag{11-1}$$

按照经典力学观点，如果粒子能量 $E<V_0$，则粒子全部被弹回来，而不可能进入势垒或穿过势垒。只有当 $E>V_0$ 时，粒子才可能越过势垒。然而从量子力学观点来看，即使 $E<V_0$，考虑到粒子的波动性，粒子有一部分几率穿透势垒，有一定的几率被反射回来。我们定义粒子透射流密度 $j_{透}$ 与粒子入射流密度 $j_{入}$ 的比值为透射系数，则

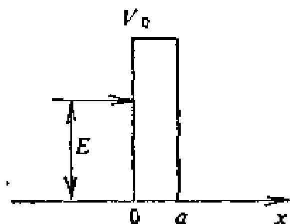


图11-1　方势垒的穿透

$$T=\frac{j_{透}}{j_{入}}=\frac{4k^2k'^2}{(k^2+k'^2)\mathrm{sh}^2(k'a)+4k^2k'^2} \tag{11-2}$$

式中

$$k=\sqrt{2mE/\hbar^2} \tag{11-3}$$

$$k'=\sqrt{2m(V_0-E)/\hbar^2} \tag{11-4}$$

按照量子力学计算，在一般情况下，透射系数 $T\neq 0$，我们把粒子能穿过势垒($E<V_0$)的物理现象称作**隧道效应**，透射系数 T 就代表了量子力学隧道穿透几率。

为了更清晰地看出透射系数 T 对势垒宽度 a，(V_0-E)，以及粒子质量 m 的依赖关系，我们对(11-2)式做简化近似。设 $k'a\gg 1$，于是 $\mathrm{sh}(k'a)\approx\frac{1}{2}e^{k'a}\gg 1$，(11-2)式可近似表示为

$$T \simeq \frac{16k^2k'^2}{(k^2+k'^2)^2}e^{-2k'a} \qquad (11\text{-}5)$$

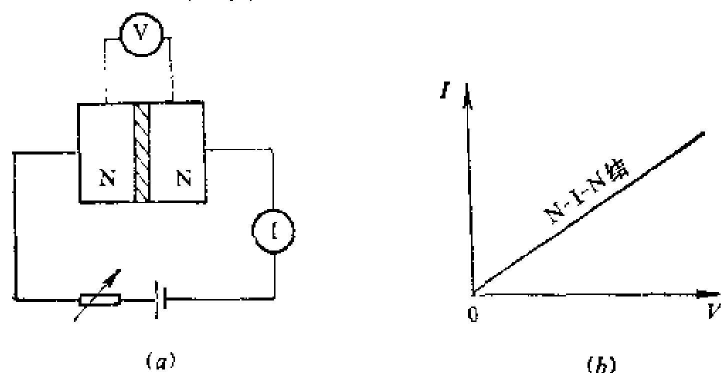
将(11-3)、(11-4)式代入(11-5)式，得到

$$T \simeq \frac{16E(V_0-E)}{V_0^2}e^{-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}} \qquad (11\text{-}6)$$

从该式的指数项可以看出，透射系数T对 a、(V_0-E) 和m都很敏感。

假定电子能量 $E=0.005\text{eV}$，势垒高度 $V_0=0.1\text{eV}$，当势垒厚度 $a=2\text{Å}$ 时，$T=0.40$；当 $a=20\text{Å}$ 时，$T=0.0013$；当 $a=30\text{Å}$ 时，$T=7.4\times10^{-5}$；而当 $a=100\text{Å}$ 时，$T=1.3\times10^{-14}$。可见当势垒厚度逐渐增大时，透射系数迅速减小。

要想从实验上观测到量子力学隧道效应，必须把势垒区做得非常薄，这在50年代还是一件比较困难的事情。到了60年代，现代科学实验技术的发展，已经可以做到在宏观尺度的实验中观测量子力学隧道效应。图 9-2 表示势垒穿透实验的示意图。用镀膜的方法将两层正常态金属蒸镀到衬底基片(玻璃、蓝宝石或硅片)上，两层金属膜之间用薄氧化层分开，构成绝缘层势垒。势垒厚度通常为 300～100Å。如此构成的夹层结构通常称作**隧道结**。在金属膜上焊接引线，并与电源相连接。通常采用四端引线方法测量隧道结的 I-V 特性曲线。当结两端的电压不为零时，我们可以观测到隧道电流。



(a) 实验电路；　(b) I-V 曲线

图 11-2　势垒穿透实验示意图

二、隧道结的正常电阻

实验上观测到的隧道结伏安特性曲线如图 11-2(b) 所示。当结的偏置电压较小时，隧道电流I与结电压V呈线性关系

$$I=\sigma_N V=\frac{1}{R_N}V \qquad (11\text{-}7)$$

式中 R_N 有时写作 R_{NN}，称作 N-I-N 隧道结的**正常电阻**，R_{NN} 中的角标 N 表示 N-I-N 隧道结两侧金属都处于正常态。

现在我们用金属的能带理论对公式(11-7)作一些物理解释。金属中导带电子遵从费米统计，能量E的本征态被一个电子占据的几率 $f(E)$ 由费米统计分布函数来表示，即

$$f(E)=\frac{1}{e^{(E-E_F)/kT}+1} \qquad (11\text{-}8)$$

式中 E_F 为费米能级，k为玻尔兹曼常数，T为绝对温度。我们用 $N(E)dE$ 表示在dE能量间隔内电子能态数目，$N(E)$ 称作**电子态密度**。当 $T=0\text{K}$ 时，导带电子从导带底按泡利原理依次填充各量子态，E_F 即是电子填充的最高能级，$E<E_F$ 的所有本征态完全填满，而 $E>E_F$ 都是空态，如图 11-3(a) 所示，图中纵坐标为能量 E，横坐标为态密度 $N(E)$。金属的导电行为主要由费米能级附近的电子来决定。态密度 $N(E)$ 在费米能级附近随能量之变

化比较缓慢，可以近似看作是与能量无关。于是，我们可以把图 11-3(*a*) 画成 11-3(*b*)。当 $T \neq 0$K 时，费米能级 E_F 以下的部分电子被热激发而占据费米能级以上的能级，同时在费米能级以下出现空态(即空穴)，如图 11-3(*c*)所示。

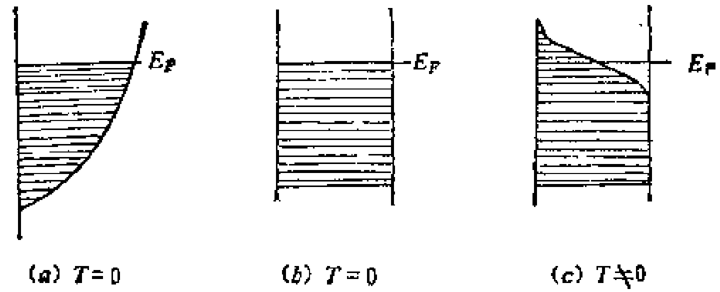


图 11-3　正常金属能级图

N-I-N 隧道结的能态密度图如图 11-4 所示。在热平衡状况下，金属A和金属B的费米能级相匹配，即具有相同的能量。单电子隧道过程遵从能量守恒原理及泡里不相容原理。当 $T=0$K。$V=0$ 时，受泡里原理的制约，隧道结中不可能存在隧道电流。当 $T=0$K 而 $V\neq0$ 时，情况就不同了。这时由金属A隧穿到金属B中的电流 $I_{A\to B}$ 正比于费米分布函数 $f(E-eV)$ 与态密度 $N_A(E-eV)$ 的乘积，在 dE 能量间隔内，

$$I_{A\to B}\propto N_A(E-eV)f(E-eV)dE \tag{11-9}$$

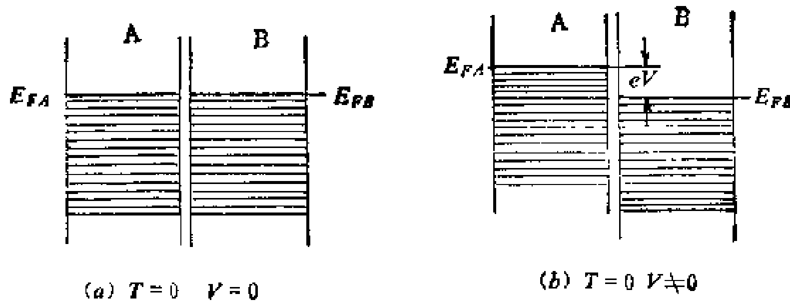


图 11-4　N-I-N 隧道结能级图

$I_{A\to B}$ 还应与右边金属 B 的空态态密度和空态几率的乘积成正比

$$I_{A\to B}\propto N_B(E)[1-f(E)]$$

此外，$I_{A\to B}$ 还与穿透系数 $T_{AB}(E)$ 成正比。

$$I_{A\to B}\propto T_{AB}(E)$$

于是

$$I_{A\to B}\propto T_{AB}(E)N_A(E-eV)N_B(E)f(E-eV)[1-f(E)]\times dE \tag{11-10}$$

对于从金属 B 隧穿至金属 A 的隧道电流 $I_{B\to A}$，可用完全类似的方法写成

$$I_{B\to A}\propto T_{BA}(E)N_A(E-eV)N_B(E)f(E)[1-f(E-eV)]dE \tag{11-11}$$

假定 $T_{AB}\approx T_{BA}$，由公式(11-10)和(11-11)可求出由金属A流至金属B的净电流 I 为

$$I\propto\int T_{AB}(E)N_A(E-eV)N_B(E)[f(E-eV)-f(E)]dE \tag{11-12}$$

当隧道结两端的偏置电压 V 较小时，考虑到费米能级附近的态密度变化比较缓慢，则可以认为

$$N_A(E-eV)\simeq N_A(E)\simeq N_A(0)$$
$$N_B(E)\simeq N_B(0)$$

式中 $N_A(0)$ 和 $N_B(0)$ 表示金属 A、B 中费米能级处的态密度。于是公式(11-12)可写为

$$I=DN_A(0)N_B(0)\int[f(E-eV)-f(E)]dE \tag{11-13}$$

式中D为与 T_{AB}、样品尺寸等有关的常系数。当V很小时,由(11-8)式可知

$$f(E-eV)-f(E)=-eV\frac{df}{dE}, \tag{11-14}$$

将该式代入(11-13)式,考虑到 $-\frac{df}{dE}$ 具有 δ 函数的性质,于是(11-13)式变为

$$I=DN_A(0)N_B(0)eV \tag{11-15}$$

令
$$\frac{1}{R_N}=DN_A(0)N_B(0)e \tag{11-16}$$

于是证明了隧道电流与结电压之间的线性关系式(11-7), $\frac{1}{R_N}$ 是其比例系数,在形式上遵从欧姆定律。为此我们把 R_N 称作隧道结正常电阻。由(11-16)式可以看出,可近似认为 R_N 与温度无关。

在 $T\neq 0\text{K}$ 的有限温度情况,费米能级附近电子能级的填充情况发生变化,如图11-3(c)所示。这主要是由于费米分布函数的性质决定的。当温度比较低时, $-df/dE$ 仍可用 δ 函数来近似。于是公式(11-15)的推导方法依然有效。这样,在 N-I-N 隧道结偏置电压V较小,温度较低的情况,隧道电流与结电压之间仍呈现线性关系。

第二节　超导体和正常金属间的隧道效应(S-I-N 隧道)

在本节中,让我们来研究当 N-I-N 隧道结在低温条件下一侧金属由正常态变为超导态时所发生的物理现象。

一、正常-超导转变所引起的电子态密度变化

金属的导电行为主要由费米能级附近电子的行为来决定。当金属由正常态变为超导态时,其费米能级附近的电子能态分布必定发生重大变化。超导体中电子态密度为

$$N(E)=N(0)\left[\frac{E}{\sqrt{E^2-\Delta^2(E)}}-\frac{\Delta(E)[d\Delta(E)/dE]}{\sqrt{E^2-\Delta^2(E)}}\right] \tag{11-17}$$

式中 $\Delta(E)$ 为能隙参量。若假定能隙参量 $\Delta(E)$ 与能量无关(即所谓 BCS 近似),则(11-17)式变为

$$N(E)=N(0)\left|\frac{E}{\sqrt{E^2-\Delta^2}}\right| \qquad |E|>\Delta$$
$$N(E)=0 \qquad |E|<\Delta \tag{11-18}$$

在(11-17)、(11-18)式中E均以费米能级的能量为参考点,$N(0)$ 为费米能级处正常态的电子态密度。

在绝对零度下，超导体处于超导基态，即超导电子对大量凝聚在图 11-5 所示的同一能级上。当 $T>0K$ 时，会有一些超导电子对被热激发到比超导电子对的能级高于 Δ 能量以上的能级上，超导电子对被拆散成两个准粒子，即所谓"受激准粒子"。拆散一个电子对所需要的最小能量为 2Δ，因而折合到一个"受激准粒子"所需的能量为 Δ。在超导体中这种受激准粒子的行为与超导电子对是截然不同的，而是类似于正常电子的行为。准粒子像电子一样，是费米子，遵从费米-狄拉克统计分布，遵从泡利不相容原理。在这些意义上来讲，我们可以把准粒子称作正常电子或"单电子"，在本章中，我们往往不加严格区别，常常把准粒子称作单电子。但在严格意义上来讲，准粒子不同于正常电子或单电子。两个准粒子可以重新复合成超导电子对，并以声子或光子的形式发射能量，然而金属由正常态变为超导态是一种集体效应，而不允许单个地、孤立地看待它们。

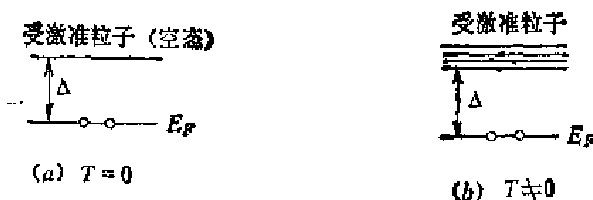


图 11-5　超导体能级图

二、半导体模型[3]表示法

拆散一个超导电子对所需要的最小能量为 2Δ，该能隙可类比于半导体中的禁带宽度，如图 11-6 所示。在 $T=0K$ 时，能隙下面的能带是全填满的，能隙之上的能带是完全空的，如图 11-6(*a*)，(*b*)所示。当 $T>0K$ 时，产生受激准粒子，这相于在能隙之上的能带中出现未被占据的电子态，如图 11-6(*c*) 所示。这种情况也很类似于半导体中的电子-空穴对。当 $|E|=\Delta$ 时，电子态密度 $N(E)\rightarrow\infty$，出现奇异性。费米能级 E_F 为电子伏特量级，而能隙 2Δ 为毫电子伏特量级，图 11-6(*a*) 严重歪曲了这种相差约三个数量级的比例情形，为此我们只画出费米能级附近电子的填充情形，如图 11-6(*b*)、(*c*) 所示。

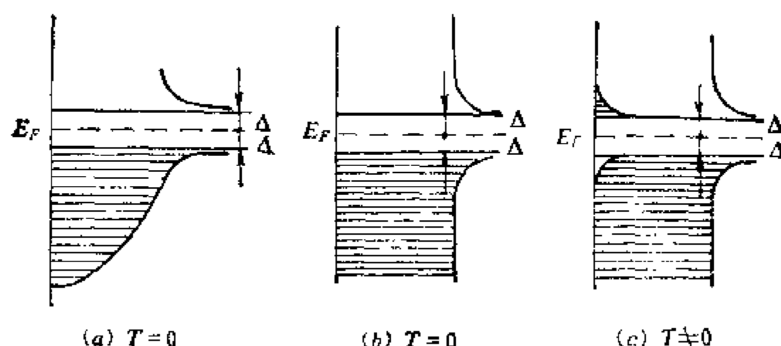


图 11-6　超导体能级图的半导体模型表示法

我们把上面这种表示方法称作**半导体模型**或**半导体模型表示法**。它在描述 S-I-N 单电子隧道及 S-I-S 单电子隧道时颇为方便，而且给出正确的结果。我们在本节和下节中均采用半导体模型来解释隧道结的 *I-V* 特性曲线。

三、S-I-N 隧道的 *I-V* 特性

在讨论之前，我们有必要强调指出，隧道过程必须遵从能量守恒原理和泡利原理。在半导

体表示法中，能量守恒意味着隧道过程只能在同一能量水平上进行；而泡利原理则意味着一侧电子向另一侧隧穿时，在同一能量水平上后者必需存在未被占据的电子态即空态。

现在让我们来讨论 $T=0\text{K}$ 时的 S-I-N 单电子隧道。此时左侧金属A处于超导态，能隙之下的电子态全部填满，能隙以上则全是空态。右侧金属B为正常态，在费米能级 E_{FB} 以下电子态全部填满，E_{FB} 以上的电子态全都空着。当偏置电压 $V=0$ 时，左右两侧的费米能级相匹配，即 $E_{FA}=E_{FB}$，当 $0<V<\frac{\Delta}{e}$ 时，受泡利原理的制约，不能产生隧道电流。如图 11-7(*a*)所示。当偏置电压达到 Δ/e 时，左侧超导金属A中能隙下边缘的大量电子可开始与右侧金属B中费米能级之上的空态对齐，满足了产生隧道电流的必要条件，于是开始产生隧道电流，并随 V 之稍稍增加，隧道电流急剧增大，如图 11-7(*b*) 所示。当 $V>\Delta/e$ 时，随 V 之增大，隧道电流 I 与偏置电压 V 趋向于线性关系。S-I-N 隧道结的 I-V 特性曲线如图 11-7(*c*) 所示。

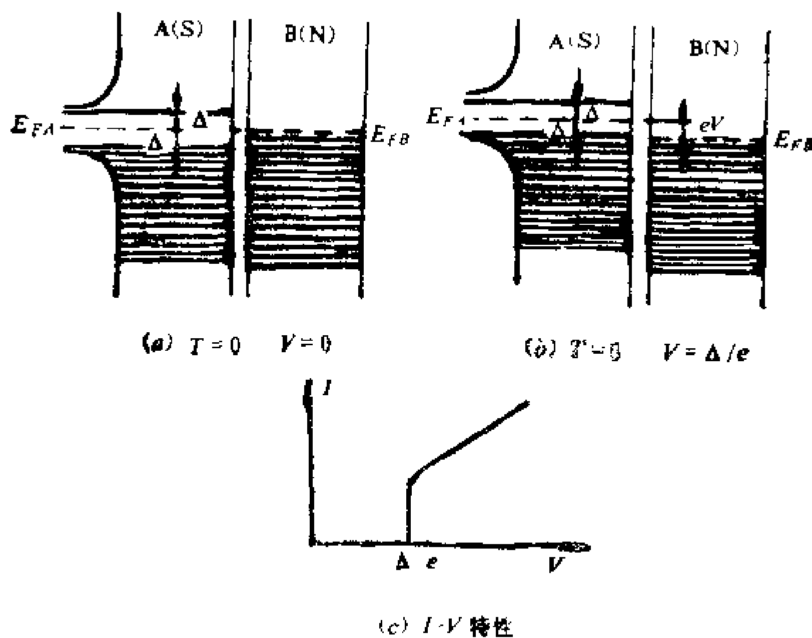
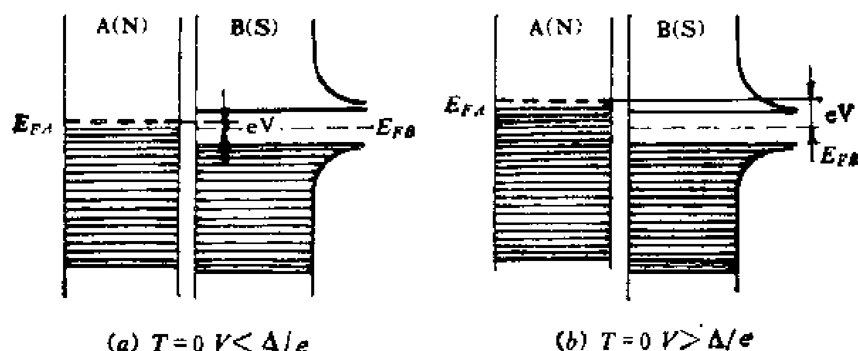


图 11-7 $T=0\text{K}$ 时 S-I-N 隧道结单电子隧道的半导体模型表示法及其 I-V 特性

顺便提一句，当 $V>\Delta/e$ 时，图 11-7(*b*) 所示的电子填充情况仍然基本保持不变。这是由于 N-I-S 隧道结与外电路相联接（如图 11-2(*a*) 所示），使得结内的隧道电流与外电路构成闭合回路。外电路向结的电极补充电子或导出电子，从而使得左侧超导金属A中能隙之下不出现空态，右侧正常金属B的费米能级之上也不会积存电子。

改变偏置电压的极性，则图 11-7(*c*) 所示的 I-V 特性曲线仍保持不变。如图 11-8(*a*) 所示，当 $V<\Delta/e$ 时（此时 $E_{FB}>E_{FA}$），左侧金属B在费米能级之下的电子不能隧穿至右侧，因为与其能量相对应（同一能量水平线上）的右侧超导金属A或者是填满的电子态（在能隙之下），或者是能隙区域内（不允许存在电子态）的禁区。只有当 $V\geqslant\Delta/e$ 时，即 $E_{FB}-E_{FA}\geqslant\Delta/e$ 时，右侧超导金属在能隙之上出现大量空态，从而隧道电流可以出现非急骤增加，如图 11-8(*b*)所示。随着 V 之进一步增大，隧道电流 I 与偏置电压 V 呈线性关系，如图 11-7(*c*) 所示。在示波器上观测隧道结的 I-V 特性曲线时，往往采用低频(数十至数百 Hz)扫描电压

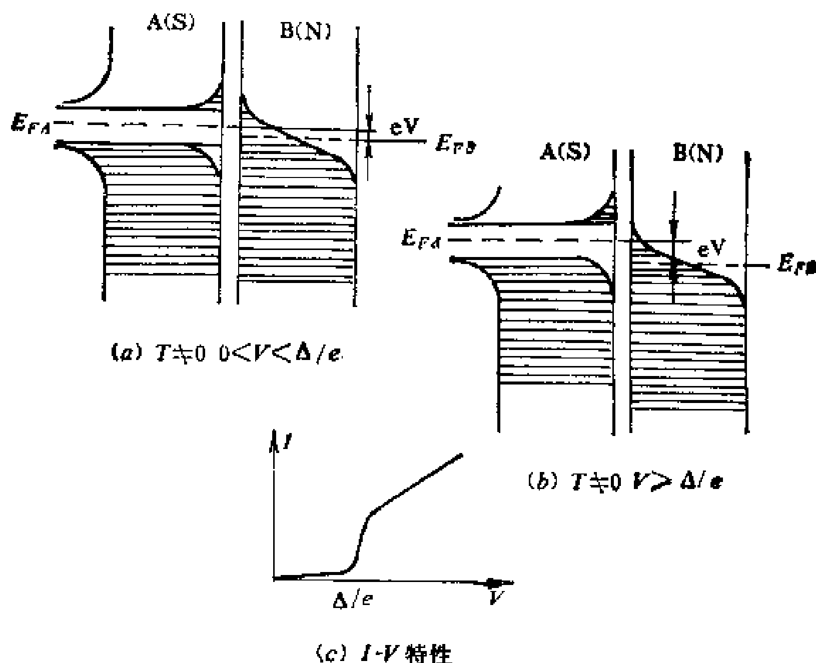


(*a*) $T=0$ $V<\Delta/e$　　(*b*) $T=0$ $V>\Delta/e$

图 11-8　将图 11-7 所示的 S-I-N 隧道结反向偏置的情形

偏置，我们可一目了然地看出隧道结正反向 I-V 特性曲线的对称性。这是超导隧道结的普遍性质。尽管我们可以利用半导体模型来解释超导隧道结的 I-V 特性曲线，但是超导结与半导体 p-n 结的导电物理机制是截然不同的，它决然不会出现半导体 p-n 结的不对称正反向 I-V 特性。

当 $0<T<T_C$（此处 T_C 指左侧金属A的超导转变温度）时，S-I-N 隧道结两侧金属中电子的填充情况如图 11-9 所示。在 $0<V<\Delta/e$ 的情况下，由于左侧超导体能隙之上存在少量正常电子（热激发准粒子），与其相应能的右侧金属 B 的 E_{FB} 之上也存在一些电子态被占据的情况，但是大部分仍为空态，因而可以出现隧道电流，如图 11-9(*a*) 所示。然而这时的



(*a*) $T\neq0$ $0<V<\Delta/e$　　(*b*) $T\neq0$ $V>\Delta/e$

(*c*) I-V 特性

图 11-9　$T\neq0$K 时 S-I-N 隧道结单电子隧道的半导体模型表示法及其 I-V 特性曲线

隧道电流比较小。在 $V=\Delta/e$ 附近，隧道电流迅速增加，因为此时左侧能隙下边缘之下的大量电子可由左向右隧穿至与其能量相对应的右侧金属 E_{FB} 以上的空态上，如图 11-9(*b*) 所示。偏置的电压继续增大，则隧道电流与偏置电压趋于线性关系。相应的 S-I-N 隧道结 I-V 特性曲线如图 11-9(*c*) 所示。在 $V=\Delta/e$ 附近，隧道电流的变化不像 $T=0$K 时那样陡峭，而变得比较圆滑、缓和。当 T 趋于 T_C 时，这种现象就更加明显；当 $T\geqslant T_C$ 时，S-I-N 隧道结就变成了 N-I-N 隧道结，其 I-V 特性曲线变为直线。

第三节 两超导体之间的单电子隧道效应（S-I-S 隧道）

当隧道结的两侧金属在低温下均处于超导态时，则可能发生两种隧道过程：单电子隧道和超导电子对隧道。后者又称作约瑟夫森隧道。我们在本节中只讨论 S-I-S 隧道结的单电子隧道，在下一章中将详细讨论约瑟夫森隧道。

一、S-I-S 隧道的 I-V 特性

我们首先讨论隧道结两侧超导体是由同一种材料构成的情况。当 $0 < T < T_C$ 时，两侧超导体的电子填充情况如图 11-10 所示。由于存在热激发电子，使得在 $0 < V < 2\Delta/e$ 时出现隧道电流，如图 11-10(a) 所示。在 $V = 2\Delta/e$ 附近，左侧超导体能隙下边缘以下的大量电子可向右侧超导体能隙之上的空态隧穿，因而隧道电流迅速增加，如图 11-10(b) 所示。当 $V > 2\Delta/e$，随着 V 之增加，隧道电流 I 与偏置电压 V 之间趋向于线性关系。S-I-S 隧道结的 I-V 特性曲线如图 11-10(c)所示。由于 S-I-S 隧道结的对称性，很容易看出正反向 I-V 特性也将是完全对称的。

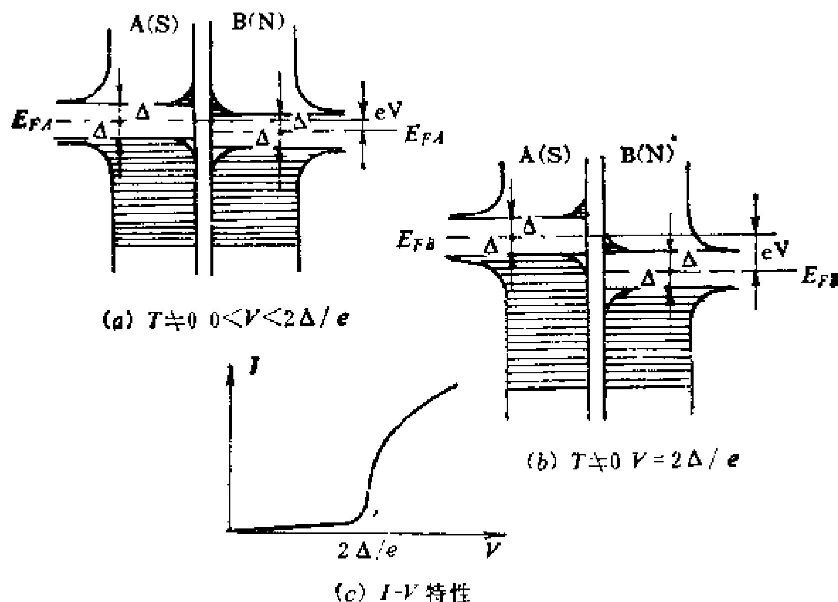


图 11-10 $T \doteqdot 0$K 时 S-I-S 隧道结单电子隧道的半导体模型表示法及其 I-V 特性曲线

作为一个例子，我们在图 11-11 中给出 Al-Al_2O_3-Al 超导隧道结的 I-V 特性实验曲线[6]。当 $T = 0.331$K 时，隧道电流陡直上升的地方对应于能隙电压 $2\Delta/e$，我们可近似地认为该能隙电压值确定的能隙值就是 $T = 0$K 时的能隙 $2\Delta(0)$ 值。当 $V < 2\Delta/e$ 时几乎测量不到隧道电流。随着温度的增加，能隙电压减小，$V < 2\Delta/e$ 处的隧道电流增大，I-V 特性曲线在 $2\Delta/e$ 附近的变化越来越不明显。当 $T = 1.252$K 时，温度已高于铝的超导转变温度（$T_C = 1.250$K），S-I-S 隧道结变为 N-I-N 隧道结，隧道 I-V 特性变成一条斜线。

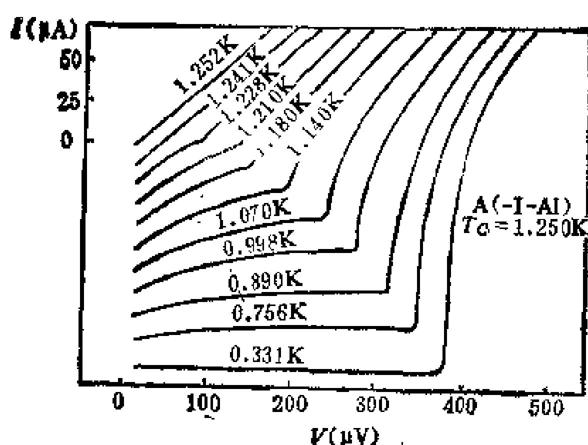


图 11-11 不同温度下 Al-I-Al 隧道结的 I-V 特性曲线

二、S_1-I-S_2 隧道结的 I-V 特性

现在我们来讨论隧道结两侧超导体由不同材料构成的情况。假定两侧超导体的能隙分别为 $2\Delta_1$、$2\Delta_2$，并且 $\Delta_1 < \Delta_2$，当 $T = 0\text{K}$ 时，显而易见，只有当 $V \geqslant \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{e}$ 时，才会有单电子隧道电流，如图 11-12 所示。

当温度不为零时，S_1-I-S_2 隧道结的 I-V 特性变为稍微复杂一些。图 11-13(a) 为 $V = 0$ 时的电子填充情况。当 $0 < V < \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{e}$ 时，隧道电流非线性增加。当 $V = \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{e}$ 时，左侧超导体能隙以上的热激发电子全部可能向右侧超导体隧穿，而且与其能量相对应的右侧超导体具有较大的空态态密度，如图 11-13(b) 所示。因而此时隧道电流达到极大值，如图 11-13(c)所示。当 $\frac{\Delta_2 - \Delta_1}{e} < V < \frac{\Delta_2 + \Delta_1}{e}$ 时，隧道电流有所下降，因而在 I-V 特性曲线上出现负阻区。当偏置电压达到 $V = \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{e}$ 时，左侧超导体能隙下边缘的大量电子允许向右侧超导体隧穿，因而隧道电流迅速增加，参看图 11-13(d)、(e)。

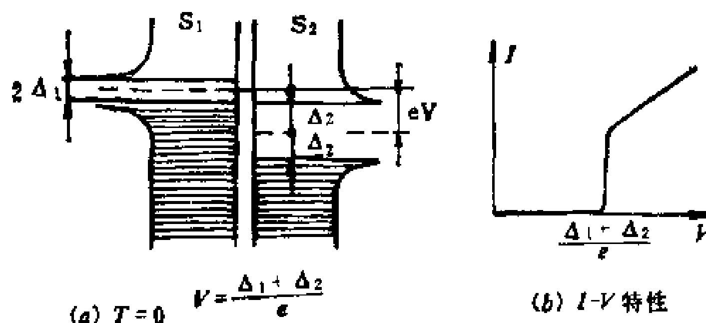


图 11-12 $T = 0\text{K}$ 时 S_1-I-S_2 隧道结的 I-V 特性曲线

图 11-14 为 Sn-I—Pb 隧道结的 I-V 特性曲线。Sn 和 Pb 的超导转变温度分别为 3.95K 和 7.25K。在同一温度下 $\Delta_{Sn} < \Delta_{Pb}$，这刚好可以作为上面讲到的 S_1-I-S_2 隧道结的实例。当 $T = 1.16\text{K}$ 时，两侧超导体中热激发准粒子都很少，因而在 $V < \frac{\Delta_{Sn} + \Delta_{Pb}}{e}$ 的范围内几乎没有隧道电流。温度逐渐增加，一直到 $T = 3.61\text{K}$ 的实验曲线中都可以见到对应

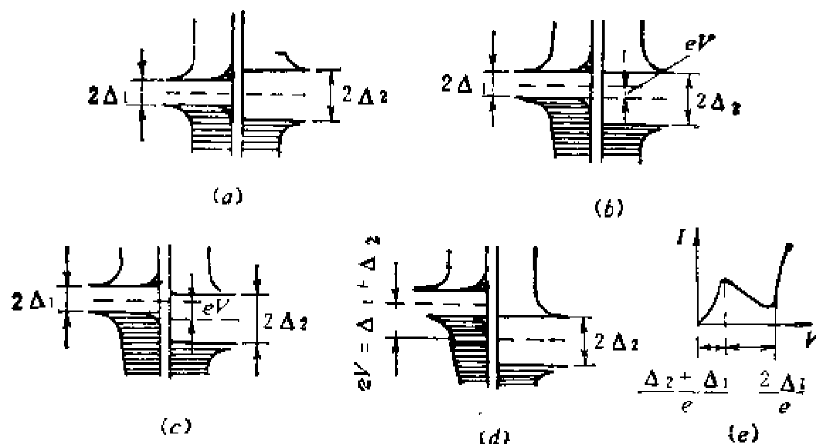


图 11-13 $T \approx 0K$ 时 S_1—I—S_2 隧道结单电子隧道的半导体模型表示法及其 I-V 特性曲线

于 $V = \frac{\Delta_{Pb} - \Delta_{Sn}}{e}$ 处的隧道电流极大值。对于 $T = 4.24K$ 的实验曲线，则见不到极大值

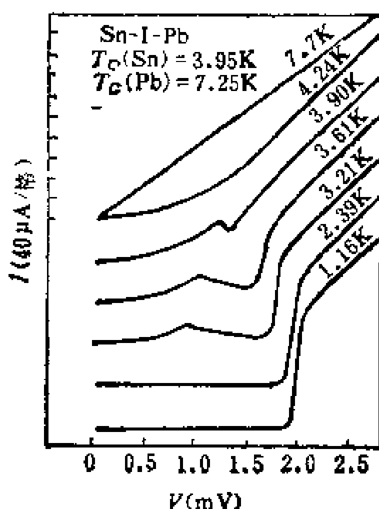


图 11-14 Sn—I—Pb 隧道结的 I-V 特性曲线

了，因为此时实验温度已高于 Sn 的超导转变温度，S_1-I-S_2 隧道结已变成了N-I-S隧道结。当 $T = 7.7K$ 时，Pb 亦处于正常态，此时 Sn-I-Pb 隧道结就变成为N-I-N隧道结，相应的 I-V 曲线就是一条直线。图 11-14 所示的实验曲线生动地表明，Sn-I-Pb 隧道结可以显示出 S_1-I-S_2 隧道、S-I-N隧道或N-I-N隧道的特性，这取决于隧道结电极材料在不同温度下所处的物理状态。

三、描述超导隧道结隧道过程的三种表示方法

在上两节中，我们用半导体模型表示法成功地解释了 S-I-N，S-I-S，S_1-I-S_2 隧道结的隧道过程所对应的 I-V 特性曲线。半导体模型表示法简单、方便，能给出正确的结果，因而经常被采用。它把超导体的能隙与半导体能带理论中的禁带形象地对应起来，易于被具有初步固体物理知识的读者所接受。然而应该指出，用半导体模型来描述超导隧道结的隧道过程，具有很大的局限性并且可能造成误解。半导体模型虽然考虑了超导体能隙这个重要的物理量，然而却没有反映出超导电子对这个重要的物理概念。在半导体模型表示法中，所表示的电子态一律都是单电子，而没有反映出两个电子配对的情况以及电子对拆散成两个准粒子的情况。在隧道过程中，电子对拆散或复合的过程还可伴随发生光子、声子的吸收或发射，亦可能产生双粒子、多粒子隧道过程。半导体模型表示法在描述这些物理过程时显得无能为力。为此，我们有必要介绍一下另外两种描述超导隧道结隧道过程的表示方法——$\boldsymbol{E-K}$ 图法和爱德金斯（Adkins）模型表示法。

1. 能量-动量图表示法

用能量-动量图(即 $\boldsymbol{E-K}$ 图）表示法可以比较好地阐明隧道过程的真实物理情况。图 11-15(a) 为正常态金属的 $\boldsymbol{E-K}$ 图。在某些文献中[2]，以费米能级为能量参考点，以 $\boldsymbol{K}$ 坐标轴为对称轴，把 $E < E_F$ 那部分抛物线反转到上半平面，并以虚线表示，如图 11-15(b) 所

示。这样一来，当 $|K| > K_F$ 时，表示出了激发单电子所需要的能量为 E，而当 $|K| < K_F$ 时，则表示激发一个空穴也需要一定的能量(如虚线所示)。超导态 $E-K$ 图如图 11-15(c) 所示。激发一个准粒子所需要的能量 $E=(\varepsilon^2+\Delta^2)^{\frac{1}{2}}$，在 $|K|=K_F$ 处，E 具有最小值，即能隙值 Δ，它表示从超导基态激发一个准粒子所需要的最小能量。我们知道，拆散一个电子对所需要的最小能量为 2Δ，每一个电子对拆散成两个准粒子，折合到每一个准粒子所需要的能量当然就是 Δ。

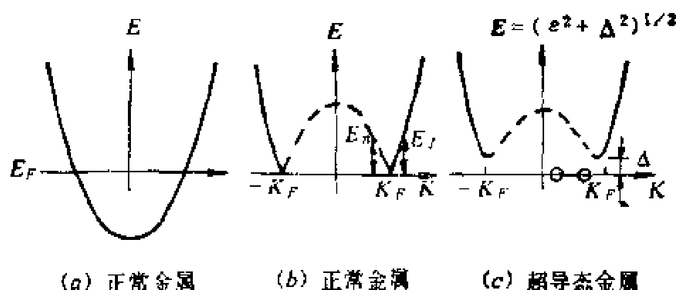


图 11-15　正常金属及超导态金属的能量-动量图

用 $E-K$ 图表示法所表示的 S_1-I-S_2 隧道结单电子隧道过程如图 11-16 所示。当 $T=0$K、$V=\frac{\Delta_1+\Delta_2}{e}$ 时，左侧超导体费米能级上的超导电子对拆散成两个准粒子，一个准粒子激发到左侧超导体受激准粒子能态上，另一个准粒子则隧穿到右侧超导体受激准粒子态上，如图 11-16(b) 所示。在该隧道过程中保持能量守恒。当温度不为零、$V=\frac{|\Delta_2-\Delta_1|}{e}$ 时，左侧超导体受激准粒子能态上的准粒子可以隧穿到右侧超导体的受激准粒子能态上，如图 11-16(a) 所示。注意此时箭头指示的隧穿过程必需在水平方向，以保持能量守恒。只要保持能量守恒，隧穿过程并不限于能量为极小值处的准粒子，E-K 图中两个分支(相对于相同激发能量可以具有两个不同 K 值的准粒子)上的准粒子均允许向右侧隧穿，并可以停留在右侧超导体受激准粒子的任意一个能态分支上。由此不难看出，只要 $T>0$K，对于 $V<\frac{\Delta_1+\Delta_2}{e}$ 的任意偏置电压值，均可以产生单电子隧道过程，即隧道电流总不为零。

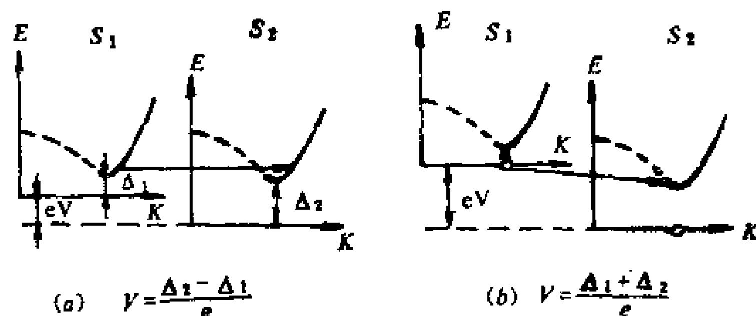


图 11-16　S_1—I—S_2 隧道结单电子隧道过程的能量-动量图表示法

2. 爱德金斯模型表示法

在描述超导结的单电子隧道过程时，往往并不需要描述超导体 $E-K$ 图的具体形状，特别是对应于同一激发能量 E 的两个 K 值分支，使得 $E-K$ 图表示法显得比较复杂。为克服这一缺点，并同时保持 $E-K$ 图表示法的优点，爱德金斯对 $E-K$ 图表示法加以简化，去掉了动量坐标，只保留能量坐标[3,6,7]。用虚线表示超导基态能量，用空心圆圈表示超导电子对，用基态能量之上 Δ 处的实线表示 $E-K$ 图中极小值所对应的能级，用实心圆点表示准粒子，如图 11-17 所示。这就是爱德金斯模型表示法。图 11-17 表示了与图 11-16 完全相同的 S_1-I-S_2 隧道结单电子隧道过程。把这两个图相对照和比较，我们可以看到，爱德金斯模型表示法既不失去物理图象的准确性，又具有半导体模型表示法的简洁、方便的优点。爱德金斯

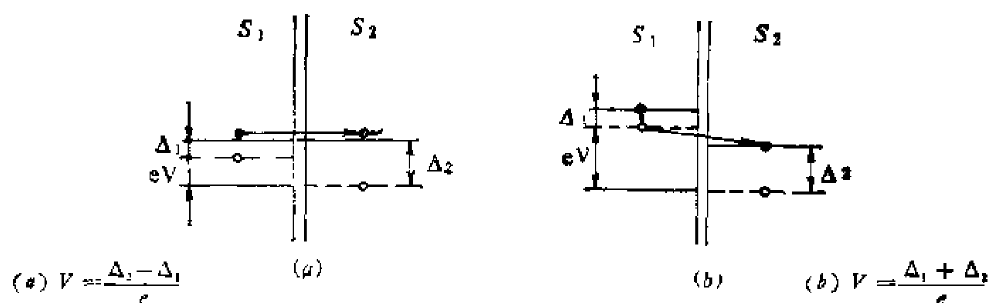


图 11-17 S_1-I-S_2 隧道结单电子隧道过程的爱德金斯模型表示法，它描述与图 11-16 完全相同的过程

模型表示法在表示超导结的多粒子隧道过程、伴随发生声子或光子发射或吸收的单电子隧道过程以及其它较复杂的隧道过程时，都显示出很大的优越性。在本章第五节中，我们将在多处采用爱德金斯模型表示法。

第四节　实验方法

一、隧道结的制作[8]

在高真空系统中(真空度优于 $10^{-5}\sim10^{-6}$mmHg)，用电阻加热的方法，可方便地把非难熔金属(熔点低于 1200℃)蒸到衬底上，获得金属薄膜。通常用清洁的玻璃片、硅片或蓝宝石片作为衬底材料，用金属掩膜板构成所需要的几何图形。第一层膜(下电极)蒸完之后，可用自然氧化、热氧化、直流或射频辉光放电氧化、射频溅射氧化等方法制成氧化物绝缘层势垒，也可以用另外蒸镀一薄层其它材料(金属，半导体等)构成人工势垒，然后再蒸镀上电极金属膜。这样就制成了隧道结。用四端引线方法连接电流、电压引线，就可以进行测试了。隧道结制备步骤示意表示在图 11-18 中。用电子束蒸发，直流或射频溅射的方法可以制备难熔金属膜。在超高真空(真空度优于 $10^{-8}\sim10^{-9}$mmHg) 系统中可以获得高质量薄膜和隧道结。

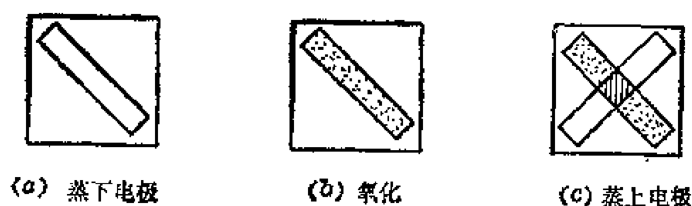


图 11-18　隧道结制作程序示意图

只有质量符合要求的隧道结才能用于单电子隧道实验的研究工作。麦克米伦 (McMillan) 和罗威尔 (Rowell) 提出了评定结质量的三项标准[9]:

1. 在一次实验中做出的具有不同面积的结，其结电阻应与面积成反比，允许误差为±20%。

2. 远低于超导转变温度的 S-I-S 结在 I-V 特性曲线原点附近的电导 $(dI/dV)_S$ 与该结处于正常态的电导 $(dI/dV)_N$ 两者之间的比值应该很小，例如 Al-I-Pb、Al-I-Sn、Al-I-In 结在 1K 时的电导与正常态电导的比值应小于 10^{-3}。这就意味着流过结的非隧道电流与隧道电流的比值小于千分之一。

3. S_1-I-S_2 隧道结在 $V=\frac{|\Delta_1-\Delta_2|}{e}$ 处有明显的峰值，在

$$\frac{|\Delta_1 - \Delta_2|}{e} < V < \frac{|\Delta_1 + \Delta_2|}{e}$$

区间明显呈现负阻区。

二、测试电路

1. I-V 特性曲线

超导结单电子隧道 I-V 特性曲线的测量是很基本的也是很重要的工作，由此可以得到很多重要的信息。I-V 特性曲线的简单测试线路如图 11-19 所示。用直流电流源进行偏置，用 R_0 作为隧道电流的取样电阻。通常用 $x-y$ 记录仪来记录 I-V 特性曲线。有时需要先将信号输入到放大器，经放大之后再接到 $x-y$ 记录仪上。

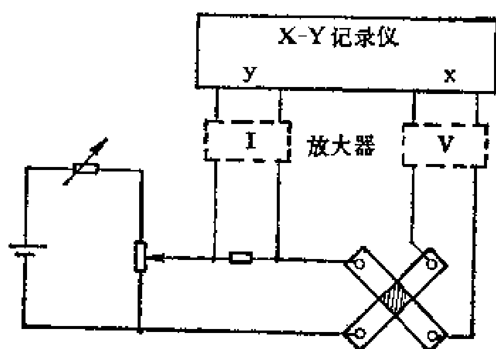


图 11-19　单电子隧道 I-V 特性曲线测试线路方框图

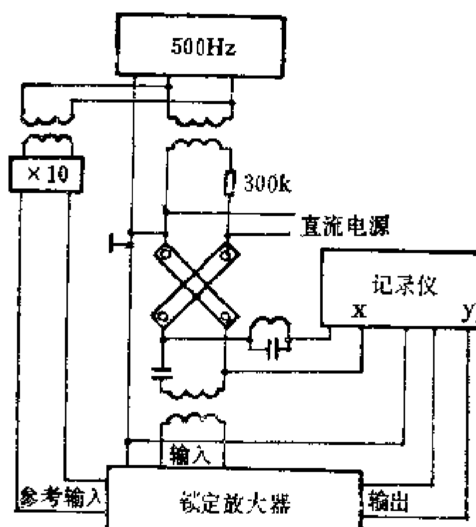


图 11-20　用交流调制技术直接获得隧道结 $dV/dI-V$ 曲线的线路方框图

2. $dI/dV - V$ 关系曲线

为从超导结单电子隧道实验中获得更多的信息，仅仅测量 I-V 特性曲线是不够的，还需要测量 $dI/dV - V$ 曲线甚至 $d^2I/dV^2 - V$ 曲线。

直接测量 $dV/dI - V$ 关系曲线的线路方框图如图 11-20 所示。除了用图 11-19 所示的直流电流源向结提供直流电流 I_0 之外，还向结提供一个交变电流 i。该交变电流的幅值 i_0 比较小，一般为 50μA 左右，在测量中该幅值保持不变。由于 $i_0 \ll I_0$，于是加到结上的电流 $I = I_0 + i_0 \cos \omega t$ 可在 I_0 附近作泰勒级数展开，结的输出电压可以写成

$$\begin{aligned} V(I) &= V(I_0) + \left(\frac{dV}{dI}\right)_0 i_0 \cos \omega t + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2V}{dI^2}\right)_0 i_0^2 \cos^2 \omega t + \cdots \\ &= V(I_0) + \frac{1}{4}\left(\frac{d^2V}{dI^2}\right)_0 i_0^2 + \left(\frac{dV}{dI}\right)_0 i_0 \cos \omega t + \frac{1}{4}\left(\frac{d^2V}{dI^2}\right)_0 i_0^2 \cos 2\omega t + \cdots \end{aligned} \tag{11-19}$$

将结输出电压的交流成分作为锁定放大器的输入信号，并将交流信号源的输出作为锁定放大器的参考信号，就可以在锁定放大器的输出端得到结电压 $V(I)$ 的基波振幅 $\left(\frac{dV}{dI}\right)_0 i_0$，(11-

19）式中 $\left(\frac{dV}{dI}\right)_0$、$\left(\frac{d^2V}{dI^2}\right)_0$ 的小圆圈角标表示在 I_0 处电压对电流的一次微商和二次微商。利用这种方法，可以把 dV/dI 的测量精度提高到 1×10^{-5} 或更高。将 dV/dI 取倒数，就可以得到 $\frac{dI}{dV}-V$ 曲线。该曲线可以用逐点测量的办法求得，亦可以用直流偏置 I_0 连续缓慢增加的办法（例如锯齿波慢扫描）连续记录出 $\frac{dI}{dV}-V$ 曲线。在下一节中我们会看到，往往需要测量样品处于超导态的 $(dI/dV)_S$ 对正常态 $(dI/dV)_N$ 的比值随 V 的变化。在相隔约一小时的两次测量中要求逐点对应，从而求得 $(dI/dV)_S/(dI/dV)_N-V$ 关系曲线。这就要求信号源及放大器的漂移很小，因而有必要对测试电路加以改进。例如，利用图 11-21 所示的交流电桥型 dV/dI 测试电路，在一小时的测试期间内稳定性可达到 1×10^{-5}。

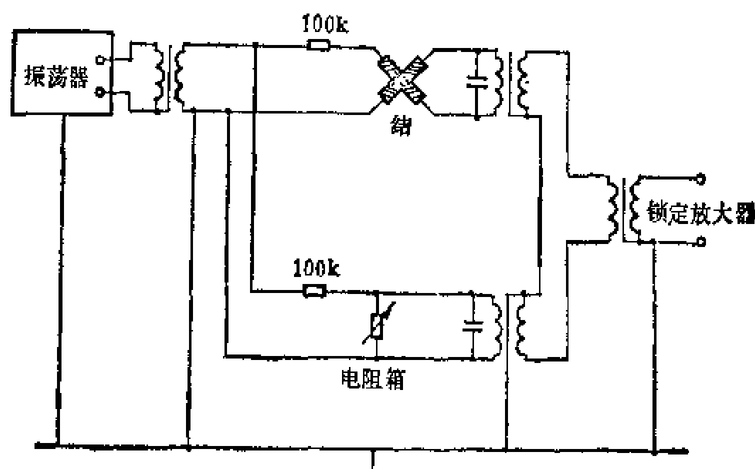


图 11-21　用于精确测量隧道结 $\frac{dV}{dI}-V$ 曲线的交流电桥

3. $\frac{d^2I}{dV^2}-V$ 关系曲线

由 (11-19) 式可以看到，如果测量 $V(I)$ 信号中的二次谐波项，就能测出 $\left(\frac{d^2V}{dI^2}\right)_0$，从而求得 $\frac{d^2I}{dV^2}$。实验上做起来与 $\frac{dI}{dV}-V$ 曲线的测试方法几乎完全相同。现代的锁定放大器都备有基波或二次谐波的选择开关（往往用“f”和“$2f$”来标志）。只要将选择开关放到“$2f$”位置，则锁定放大器的输出端就可以给出二次谐波项的振幅，从而求出 $(d^2V/dI^2)_0$。$\frac{d^2I}{dV^2}-V$ 曲线往往可以给出 $dI/dV-V$ 曲线某些异常现象的明确判断和准确测试结果，从而可以提供更多的信息。

三、超导体能隙的确定方法

当实验温度远低于超导体的临界温度时，能隙电压的位置比较容易确定，因而可以比较准确地测量出超导结电极材料的能隙。当温度接近超导转变温度 T_C 时，能隙电压的位置就不

那么容易确定了。以S－I－S结为例，当 Pb-I-Pb 隧道结在 $T=6.5K$ 时，其 I-V 特性曲线如图 11-22 所示。将电流急剧上升段作一条切线，并将电流急剧上升之前的平缓上升段作一条切线，两条切线的交点所对应的电压即为能隙电压[10]，这对应于最小激发能量。

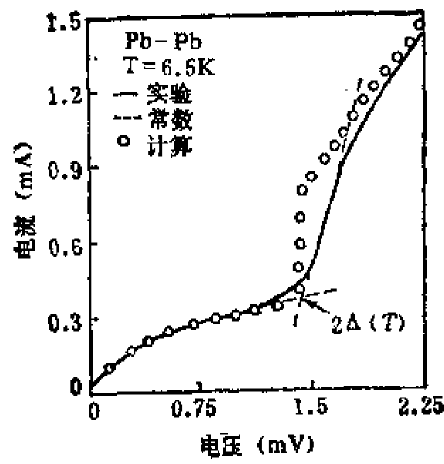


图 11-22　利用 S-I-S 隧道结 I-V 特性曲线确定超导体能隙

第五节　应　　用

超导隧道结的单电子隧道效应包含着相当丰富的物理现象，它可以增进我们对超导电性的深入了解，并提供了若干重要超导参量的测试手段。它已经获得了若干重要应用。

一、超导体能隙的研究

可以用几种不同的方法测量超导体的能隙，然而利用超导隧道结的单电子隧道效应来测量能隙，既准确又方便。这种方法已用于研究超导体能隙对温度、磁场、压力等的依赖关系。

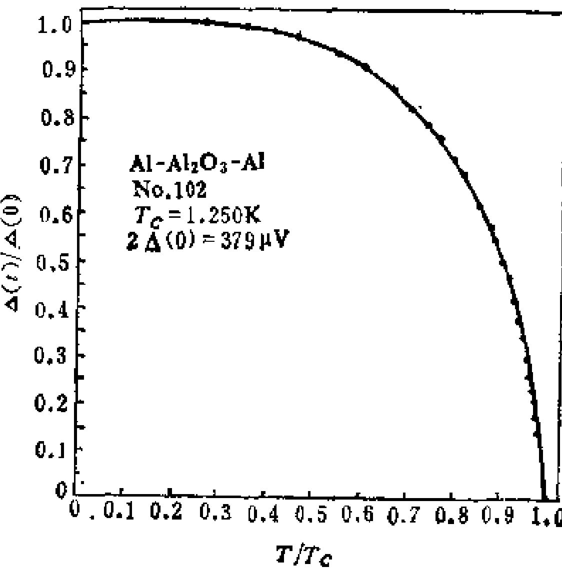


图 11-23　铝的规一化能隙对规一化温度的依赖关系，并与 BCS 理论相比较.

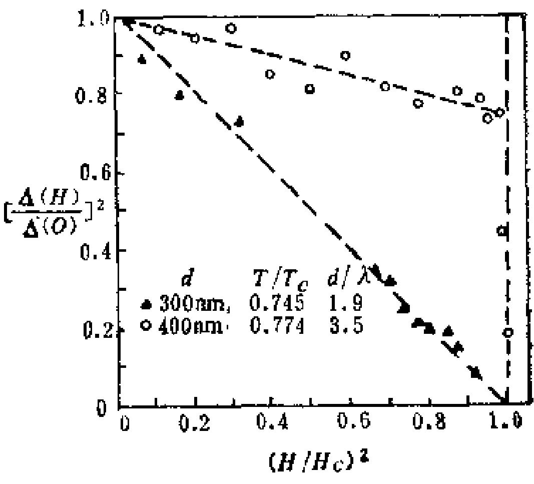


图 11-24　铝膜厚度为 3000 Å 和 4000 Å 时能隙对磁场的依赖关系

图 11-23 为铝的能隙对温度的依赖关系。它是由图 11-11 所示的 Al-I-Al 隧道结单电子隧道 I-V 特性曲线直接得到的[4]。图中实线是 BCS 理论的计算结果，圆圈符号表示实验测量结果，两者符合得很好。

图 11-24 表示超导体能隙对磁场的依赖关系[11]。实验样品为铝，仍采用单电子隧道技术来测量能隙。图中圆圈符号和三角符号分别代表铝膜厚度为 4000 Å 和 3000 Å 的实验数据。前者的能隙随磁场之增加而较缓慢地下降，当磁场接近并达到临界磁场 H_C 时，能隙从有限值突然下降为零。该突变过程发生在很小的磁场变化间隔之内（小于临界磁场的 1%），这表明当存在磁场时，超导态到正常态的相变是一级相变。然而当铝膜厚度为 3000 Å 时，情形就截然不同了。这时能隙随磁场之增加而较快地下降，当 $H = H_C$ 时能隙下降为零，但没有发生突变的过程，而是很好地遵从关系式

$$[\Delta(H)/\Delta(0)]^2 = 1 - (H/H_C)^2$$

这表明该相变过程为二级相变。在铝膜厚度为 2000 Å 和 500 Å 的样品中也得到与 3000 Å 样品相类似的结果。这刚好证实了京茨堡-朗道理论的预言：在磁场中的超导膜，当膜厚度减小时，相变由一级相变转化为二级相变。

图 11-25 表示能隙对压强的依赖关系[12]。该实验结果表明，随着压强的增加，该样品的能隙比临界温度下降的更快。

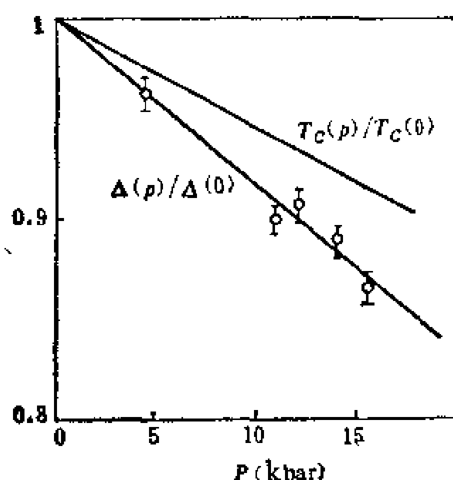


图 11-25　约化能隙和约化临界温度对压强的依赖关系

用单电子隧道技术还可以研究能隙的各向异性。例如用 Nb-I-Sn 隧道结测出 Nb 单晶在〈100〉方向的能隙为 2.84meV，在相同温度下，在〈311〉和〈111〉方向上的能隙为 3.19meV 左右[13]。在某些情况下，当我们分析单电子隧道的能隙电压位置时，需要考虑能隙各向异性这个物理因素。

根据 BCS 理论，所有超导体的能隙和临界温度之间满足关系式

$$2\Delta(0) = 3.53kT_C$$

表 11-1 给出了许多材料 $2\Delta(0)/kT_C$ 的实验测量结果[14]，其中包括了用单电子隧道技术测量的结果和用临界场测量得到的结果。文献[14]给出了隧道测量的数据来源。由该表可以看出，实验结果大多数与 BCS 理论符合得较好，只有 Hg 和 Pb 是例外。

二、超导体能态密度以及声子谱的研究

隧道结的隧道电流直接地反映了隧道结电极材料的电子态密度。根据 BCS 理论，施瑞弗推导出超导结单电子隧道电流与态密度之间非常简单的关系式。超导体的电子态密度 $N(E)$ 为

$$\frac{N(E)}{N(0)} = \frac{|E|}{(E^2-\Delta^2)^{1/2}} \qquad E > \Delta$$
$$= 0, \qquad E < \Delta \qquad (11\text{-}20)$$

式中能量 E 以费米能级 E_F 为参考点，$N(0)$ 为该电极处于正常态时费米能级处的态密度。

表 11-1　$2\Delta(0)/kT_c$ 的测量值[14]

超导体	隧道测量	临界场测量
Al	4.2±0.6	3.53
	2.5±0.3	
	2.8—3.6	
	3.37±0.1	
Cd	3.2±0.1	3.44
Ga		3.52,3.50,3.48
Hg(α)	4.6±0.1	3.95
In	3.63±0.1	
	3.45±0.07	
	3.61	
La	3.2	3.72
Nb	3.84±0.06	
	3.6	
Pb	4.29±0.04	3.95
	4.38±0.01	
Sn	3.46±0.1	3.61,3.57
	3.10±0.05	
	3.51±0.18	
	2.8—4.06	
	3.1—4.3	
Ta	3.60±0.1	3.63
	3.5	
	3.65±0.1	
Ti	3.57±0.05	3.63
	3.9	
V	3.4	3.50
Zn	3.2±0.1	3.44

施瑞弗证明[15]

$$g(V)=\frac{\left(\frac{dI}{dV}\right)_{NS}}{\left(\frac{dI}{dV}\right)_{NN}}=\frac{|eV|}{[(eV)^2-\Delta^2]^{1/2}},\tag{11-21}$$

式中 $g(V)$ 为规一化电导，它等于在某偏置电压 V 处 N-I-S 隧道结单电子隧道 I-V 曲线的一次微商 $(dI/dV)_{NS}$ 与该隧道结处于正常态时同一偏置电压 V 处的 $(dI/dV)_{NN}$ 之比值。将 $E=eV$ 代入(11-21)式，立即得到

$$g(V)=\frac{N(E)}{N(0)}$$

贾埃弗在超导结单电子隧道效应方面做出了开创性的工作[16]。图 11-26 表示出他与合作者在 Sn-MgO-Mg 隧道结上测到的 $g(V)-V$ 关系曲线[17]。实验温度越低，实验曲线与 BCS 理论符合得越好。在许多其它材料上也得到与 BCS 理论相符合的实验结果。但在测量 Pb 的态密度时，发现实验曲线与 BCS 理论明显偏离，如图 11-27 所示。这是对 BCS 理论的挑战。

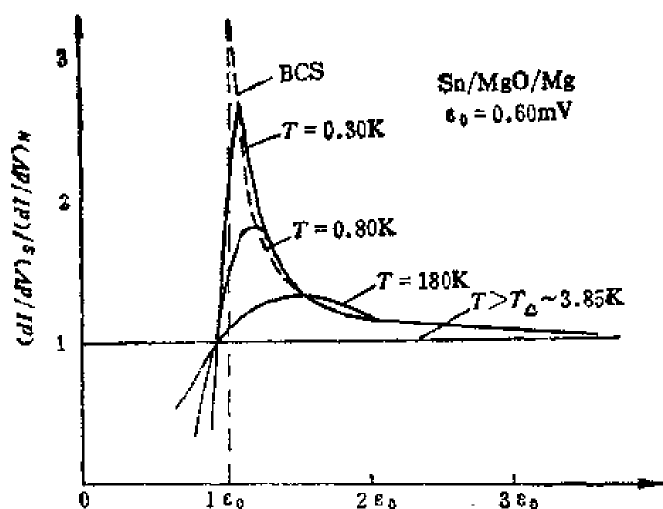


图11-26 用 $g(V)-V$ 实验曲线来获得 Sn 的超导态密度[17]

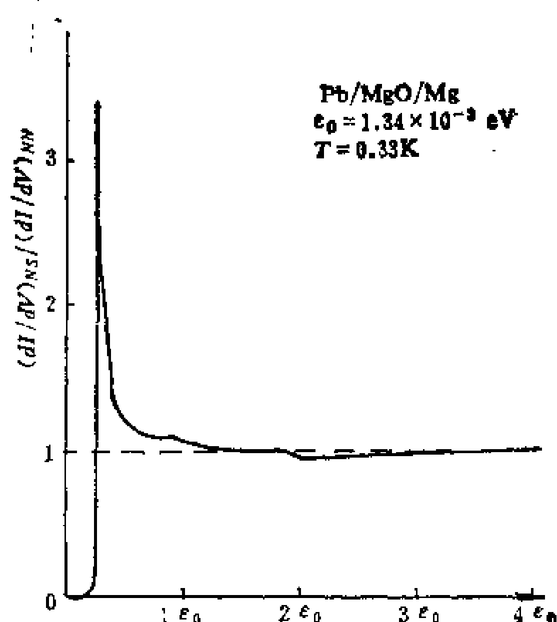


图11-27 Pb 的态密度实验曲线，明确地显示出与 BCS 理论相偏离[17]

罗威尔使用 Pb-I-Pb 隧道结进行了仔细的单电子隧道实验研究。一次微商曲线的测量精度及各个样品实验曲线的重复性均优于千分之一。图 11-28 确切无疑地显示出实验结果与 BCS 理论相偏离。在电压约为 7mV 和 11mV 处，归一化电导值急剧下降。二次微商实验曲线如图 11-29 所示，在该图中电压 V 由能隙电压 $2\Delta/e$ 处算起，在 4.5mV 和 8.5mV 处出现明显的峰值，反映出一次微商的急剧变化，在 13mV 及 17mV 处亦出现峰值。

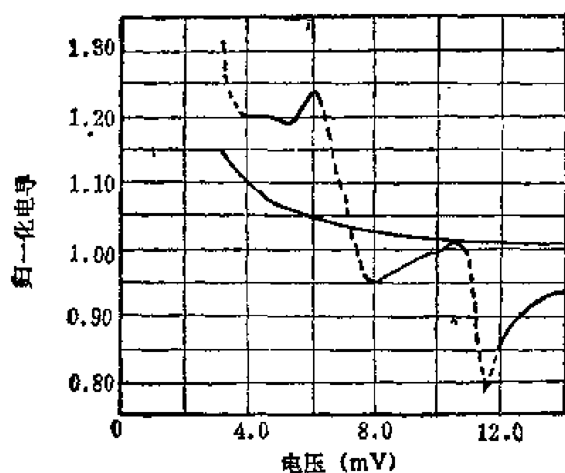


图 11-28 Pb-I-Pb 结归一化电导对电压的关系。虚线为实验结果，实线为BCS理论计算结果

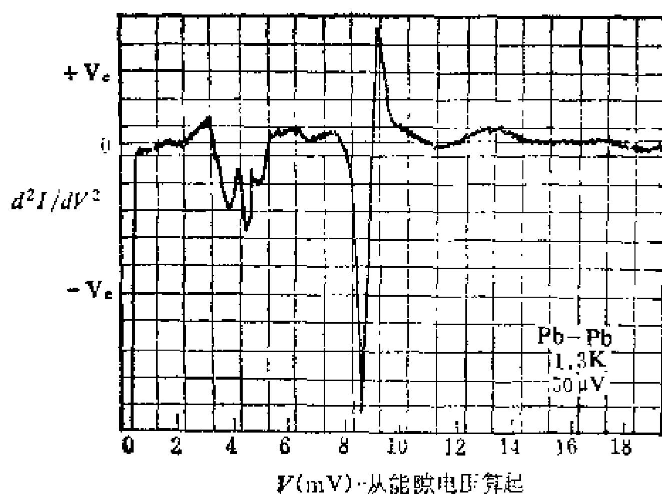


图 11-29 Pb-I-Pb 结的 $\frac{d^2I}{dV^2}-V$ 关系曲线

施瑞弗、斯凯拉皮诺（Scalapino）和威尔金斯（Wilkins）根据单粒子隧道的实验结果，并参照中子散射实验得到的 Pb 的声子谱，提出了所谓 SSW 声子谱模型[18][19]。他们利用合理估价的电子-声子耦合常数 α^2 和库仑排斥势 U_C 以及图 11-30 下部所示的铅声子态密度，求

解了能隙方程。所得到的能隙参量是一个复数参量。他们认为，超导体的电子态密度 $N(\omega)$ 应该表达成

$$N(\omega)=N(0)Re\left\{\frac{\hbar\omega}{[(\hbar\omega)^2-\Delta^2(\omega)]^{1/2}}\right\} \qquad (11\text{-}22)$$

式中能隙参量 $\Delta(\omega)$ 是个与能量有关的复数量。由此计算得到的归一化电导曲线如图 11-31 中的实线(曲线 1)所示，它与实验曲线(曲线 2)基本上符合。

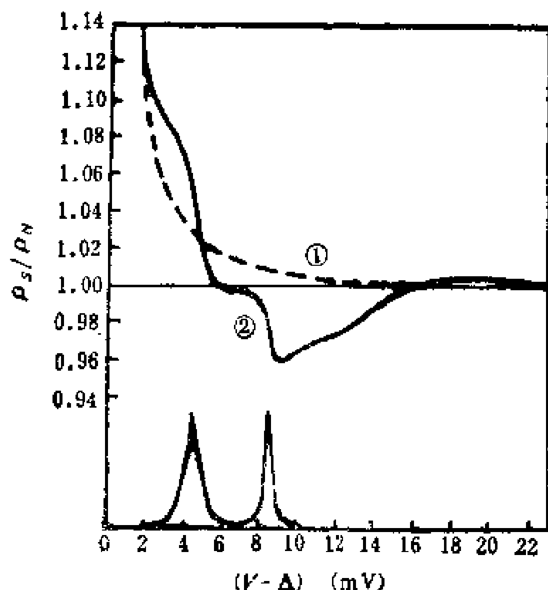


图11-30 上部：BCS 态密度(虚线)及实验测定的 Pb 态密度(实线)。下部：Pb 的声子态密度

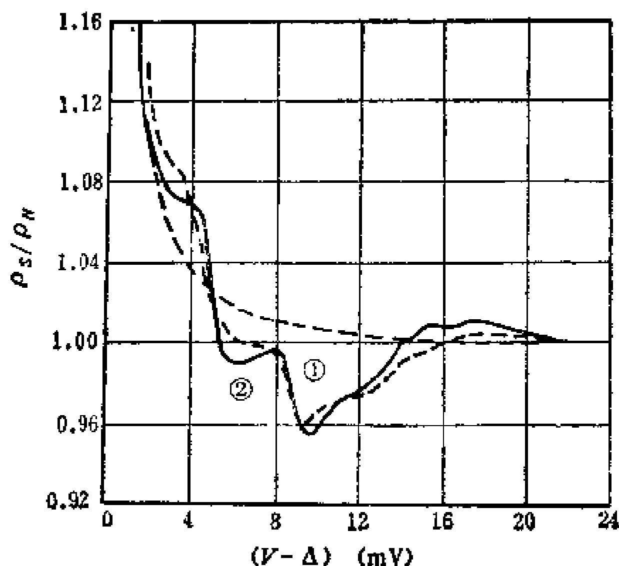


图11-31 Pb 态密度的实验曲线(曲线 2)与 SSW 理论计算结果(曲线 1)相比较

既然 SSW 理论能够用声子的影响来成功地解释 Pb 的电子态密度与 BCS 理论的偏离，这就导致下述可能性：由隧道结的单电子隧道效应可以求出正常态参量 $\alpha^2F(\omega)$ 以及库仑排斥势 U_C，并进而求出正常态及超导态的电子自由能等。麦克米伦和罗威尔创建了一套很有效的求解方法[21][22]。在这里只简单介绍一下该方法的基本精神。首先，猜想一组 $\alpha^2F(\omega)$ 值和 U_C 值。此处 $F(\omega)$ 是声子态密度，$\alpha(\omega)$ 是电子-声子有效耦合函数。将这组猜测的 $\alpha^2F(\omega)$ 和 U_C 代入爱里阿士堡 (Eliashberg) 能隙方程。求解该能隙方程，可计算得到电子态密度 $N(\omega)$。把单电子隧道实验得到的 $N(\omega)$ 与计算得到的 $N(\omega)$ 相比较。比较之后，适当调整 $\alpha^2F(\omega)$ 及 U_C 值，再代入能隙方程求解并计算得到新的 $N(\omega)$ 值。将该 $N(\omega)$ 计算值与实验值比较，再次调整 $\alpha^2F(\omega)$ 和 U_C 值，并重新代入能隙方程，求解出 $N(\omega)$。如此反复循环大约 6 到 8 次，可使得 $N(\omega)$ 的计算结果与实验结果相差小于千分之一。这样就求出了 $\alpha^2F(\omega)$、U_C、$\Delta(\omega)$、$N(\omega)$ 以及其它有用的物理量。图 11-32 为该能隙方程反演法的示意图。图 11-33 为用该方法求出的 Pb 的 $\alpha^2F(\omega)-\hbar\omega$ 关系曲线。图 11-34 为 Pb 的复能隙参量 $\Delta(\omega)-\hbar\omega$ 关系曲线，图中曲线 1 (实线)为 $\Delta(\omega)$ 的实部，曲线 2 (虚线)为虚部。

上述实验和理论工作在建立更加正确的超导理论——强耦合超导理论的过程中发挥了重要作用。关于强耦合超导理论；本书在第五章作了少许介绍(参见第五章第九节)。要求深入学习的读者可参阅有关文献[23][24]。

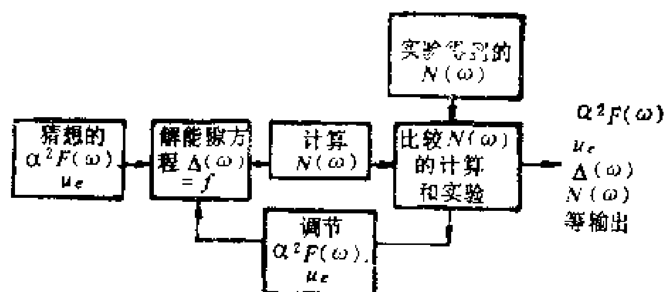


图 11-32 能隙方程反演方法示意图

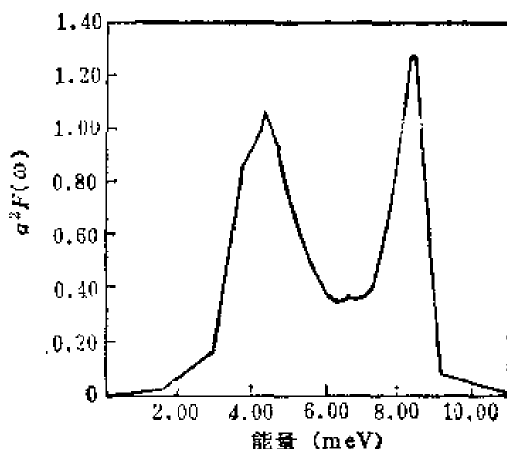


图 11-33 用能隙方程反演方法由图 11-28 计算得到的 Pb 的 $\alpha^2F(\omega)$ 关系曲线

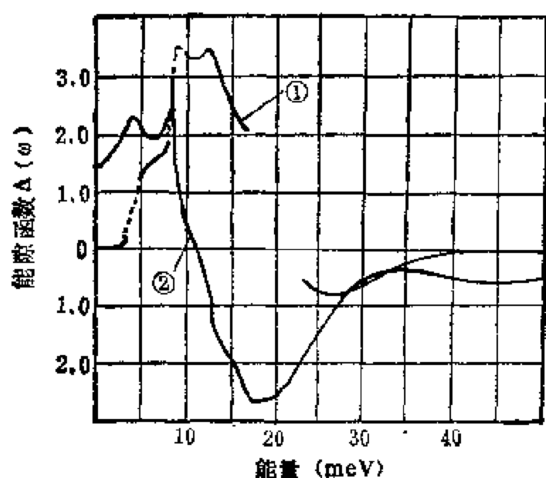


图 11-34 Pb 的复数能隙 $\Delta(\omega)$，曲线 1(—)为实部，曲线 2(……)为虚部

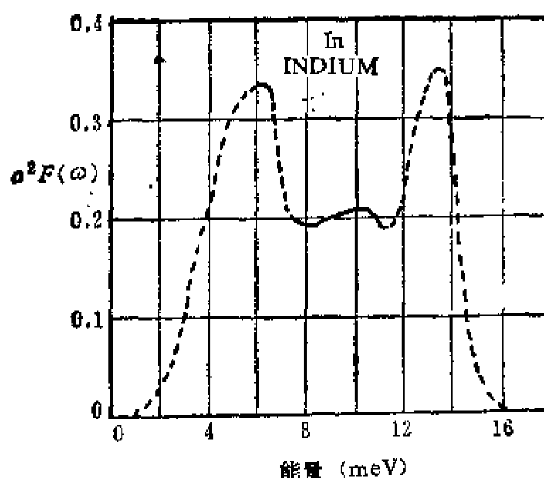


图 11-35 In 的 $\alpha^2F(\omega)$ 曲线[22]

事实上，用单电子隧道技术得到的电子态密度与 BCS 理论相偏离的情况不仅存在于 Pb、Hg 这两种强耦合超导体中，而且存在于弱耦合超导体中。这就是说，在弱耦合超导体中也可以看到声子谱的影响，只不过在强耦超导体中更容易看到而已。图 11-35 就是由精确的单电子隧道实验得到的 In 的 $\alpha^2F(\omega)$ 曲线。

在本章第一节中我们曾经提到，N-I-N 隧道结的 I-V 特性曲线偏置电压较小时为线性关系。其实这只是一种粗糙的说法。处于正常态的 Pb-I-Pb 隧道结，其 $\frac{d^2I}{dV^2}$ 对能量曲线在 0—80mV 范围内呈现许多精细结构，如图 11-36 所示[22]。这反映出隧道结势垒区内铅氧化物的声子态密度，可用来研究势垒材料的结构和成分。

三、超导三极管和准粒子注入隧道器件

任何正在实用着的超导体几乎都处于非平衡状态。因此，深入研究超导体的非平衡态不

仅是一个很有趣的物理问题，而且对超导体的实际应用具有重要意义。可以有多种物理手段使超导体处于非平衡态，例如准粒子注入、声子注入、微波照射、激光照射等。关于非平衡超导电性的理论和实验，请读者参阅有关文献[25][26]。我们在这里只介绍一种重叠双结结构：一个隧道结用于注入准粒子，以使中间的超导膜处于非平衡状态；另一个隧道结用于检测该中间超导膜的非平衡态。利用这种重叠双结结构，可以研究能隙增强效应、准粒子弛豫过程、电荷弛豫过程、超导体的双能隙和多能隙现象以及超导膜的非均匀性等。

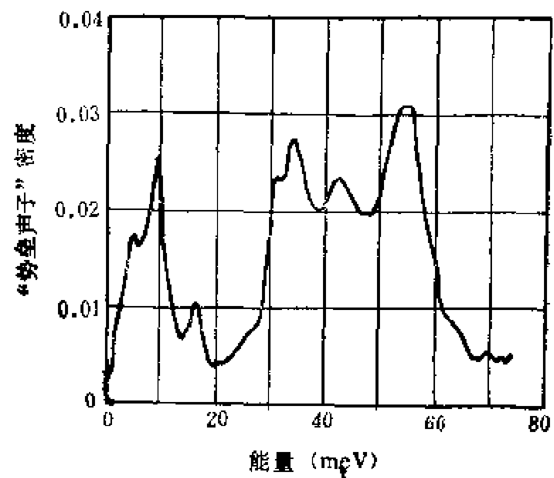
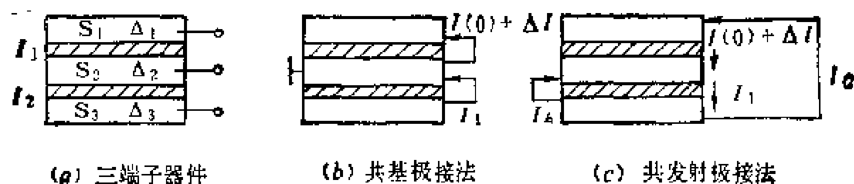


图 11-36 正常态 Pb—I—Pb 隧道结的 $\frac{d^2I}{dV^2}$ 曲线，该曲线反映出势垒区的声子态密度

格雷 (K. E. Gray)[27] 根据重叠双结结构的超导非平衡态研究结果，提一种超导三极管的设计方案。三层超导膜 (S_1、S_2、S_3) 中间夹有两层势垒 (I_1、I_2)，构成如图 11-37 (a) 所示的三端子器件，很像一个半导体三极管。S_1-I_1-S_2 隧道结构成注入结，偏置电压 V_i 通常大于 $(\Delta_1+\Delta_2)/e$，注入准粒子电流为 I_i。S_2-I_2-S_3 隧道结为检测结，偏置电压 V_d 通常小于 $(\Delta_2+\Delta_3)/e$。由于注入结电流 I_i 而引起的检测结电流中过剩准粒子电流变化量为 ΔI。于是该超导三极管的电流增益为 $\frac{\Delta I}{I_i}$。



(a) 三端子器件　(b) 共基极接法　(c) 共发射极接法

图 11-37 重叠双隧道结示意图

我们利用爱德金斯模型表示法来定性描述一下该超导三极管的工作原理。由于 $eV_i>(\Delta_1+\Delta_2)/e$，第一层膜中的超导电子对拆散成两个受激准粒子，其中一个留在 S_1 膜内，另一个隧穿到中间膜 S_2，如图 11-38 所示。该中间膜 S_2 通常做得很薄(约 300～500 Å)，检测结偏置电压 $V_d<(\Delta_2+\Delta_3)/e$，$S_2$ 中的准粒子向 S_3 中隧穿。S_2-I-S_3 隧道结电阻要做得很小，以增加准粒子由 S_2 向 S_3 的隧穿几率。我们用 Γ_T 表示隧穿速率，用 Γ_R 表示准粒子复合速率，则电流增益 $G=\frac{\Delta I}{I_i}=\frac{\Gamma_T}{\Gamma_R}$。$\Gamma_T$ 愈大，Γ_R 愈小，则电流增益愈大。

格雷选用 Al 作为三层超导膜材料，厚度为 300 Å。注入结的电阻为 16Ω，收集结（即检测结）的比结电阻（结电阻与结面积乘积）为 $6\times10^{-6}\Omega\mathrm{cm}^2$。图 11-39(a) 表示了注入结的偏置点。图 11-39(b) 为对应于注入结不同偏置点的收集结 I-V 特性曲线。图 11-39(c) 为 $\Delta I-I_i$ 关系曲线。收集结电流的变化 ΔI 与注入结电流 I_i 呈线性关系。实验温度为 0.625K

时的电流增益为最大，$\frac{\Delta I}{I_i} \approx 4$。

上面所讨论的超导三极管类似于半导体三极管的共基极接法，如图 11-37(*b*) 所示。它也可以采用图 11-37(*c*) 所示的共发射极联接方法。

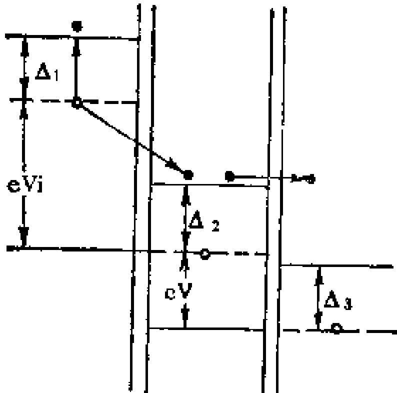
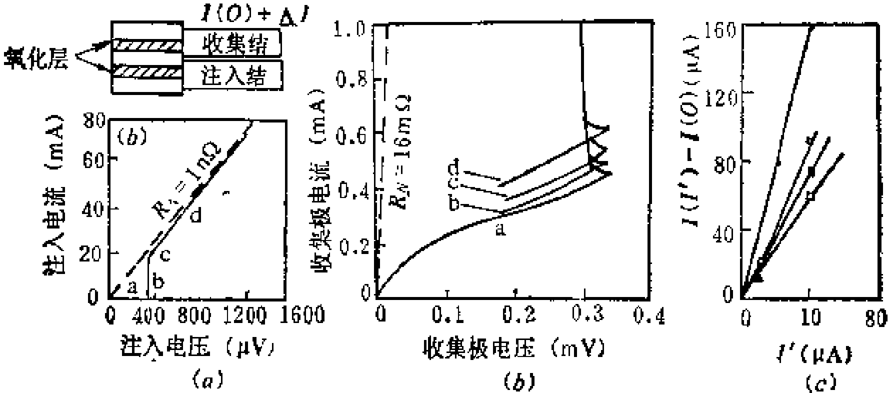


图 11-38

法里斯 (Faris) 等人[28]提出了一种三端子超导开关器件的设计方案，并从实验上证实了它可具有类似于半导体三极管的开关特性。他们采用的也是重叠双隧道结结构，与格雷所设计的超导三极管的主要区别在于采用强的准粒子注入。这个强的准粒子注入是以使第二层膜S_2的能隙压缩到很小甚至为零，如图 11-40 所示。他们把这种以准粒子注入隧道效应为工作原理的三端子超导开关器件简称作 QUITERON(QUasiparticle Injection Tunneling Effect)。

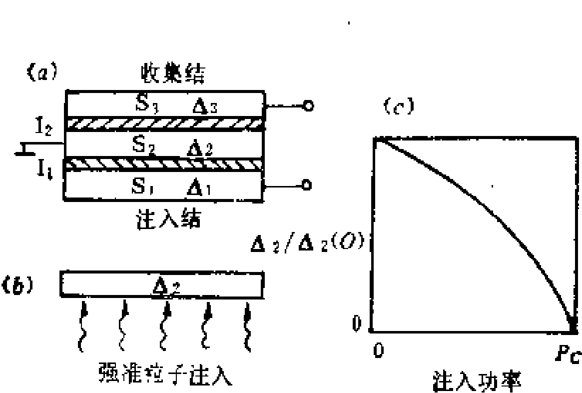
图 11-41 为 QUITERON 收集结的 *I-V* 特性曲线。当注入结的注入电流为零时，收集结（S_2 I-S_3 隧道结）的 *I-V* 曲线相当于 S-1-S 隧道结的特性。当注入结的注入电流不为零、并且大到足以使 Δ_2 变



(*a*) 注入结的 *I-V* 特性曲线及偏置点；(*b*) 收集结的 *I-V* 特性曲线；(*c*) ΔI-I_i 关系曲线

● 0.625K；○ 0.650K；■ 0.695K；□ 0.703K

图 11-39 超导三极管的电流增益特性



(*a*) QUITERON 的基本结构；(*b*) 在强的准粒子注入下的第二层超导膜；(*c*) $\Delta_2/\Delta_2(0)-P_C$（准粒子注入功率）关系曲线。

图 11-40 QUITERON 的构造及性质示意图

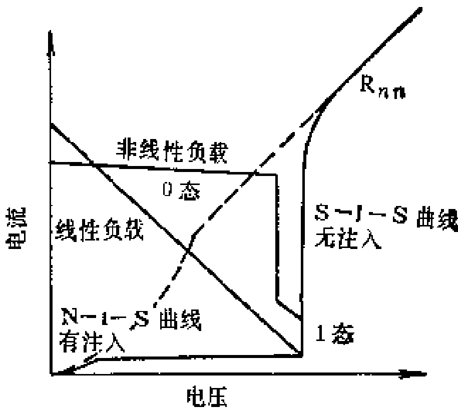


图 11-41 QUITERON 收集结的 *I-V* 特性曲线

小为零时，收集结呈现 N-I-S 隧道结的 I-V 特性，如图中虚线所示。在图 11-41 中还画出了两条负载线(线性负载和非线性负载)，每条负载线均与无注入的 S-I-S 隧道曲线(实线)及有注入的 N-I-S 隧道曲线(虚线)相交。QUITERON 器件可以处于两种不同的状态。无注入时(即输入端为二进制的"0"态)，收集结被偏置在电压较大的 S-I-S 曲线上(对应于输出端为二进制的"1"态)。有注入时(即输入端为二进制的"1"态)，收集结被偏置在电压较小的 N-I-S 曲线上(对应于输出端的二进制的"0"态)。这就是 QUITERON 作为翻转器的工作原理。为使这种具有开关特性的 QUITERON 器件应用于逻辑、存储、模拟电路，要求它必需具有驱动另一个 QUITERON 器件工作的能力。这就是说，它必需满足下列条件：(1)它必须具有功率增益能力；(2)它在"1"态时的输出电压 V_1 必需能提供足以驱动下一级 QUITERON 工作的临界功率 P_C，即 $V_1 \geqslant V_C = \sqrt{P_C R_{NN}}$ (R_{NN} 是注入结的正常态电阻)；(3)为充分利用非线性负载的优点，要求满足 $\Delta_3 < \Delta_1 + \Delta_2 < \Delta_2 + \Delta_3$。为满足上述条件，往往需要把两个 QUITERON 器件的输出电压串联起来，从而使输出电压加倍。由两个 QUITERON 合并为一个器件，又称作双收集结 QUITERON (简写为 DJA QUITERON) 对于 DJA QUITERON 器件，需满足的能隙电压条件变成 $2\Delta_3 < \Delta_1 + \Delta_2 < 2(\Delta_2 + \Delta_3)$。这个条件是比较容易实现的。

法里斯等人用 Nb 和 Pb 合金做成了 QUITERON 器件[28]。第一层膜 (S_1) 为 Nb，厚度为 1500 Å；第二层膜(S_2)也是 Nb，厚度为 300 Å；第三层膜 (S_3) 为 PbInAu 合金，厚度为 9000 Å。结区尺寸为 2.5～7.5μm。临界电流密度约为 $10^4 A/cm^2$。图 11-42 为一个 DJA QUITERON 器件收集结的 I-V 特性曲线簇，这与半导体三极管的 I-V 特性曲线簇颇为相似。该曲线簇共有 8 条曲线。由右至左对应的注入结注入电流分别为：0，0.16，0.32，0.48，0.64，0.83，1.02 和 1.22mA。相应的注入功率分别为：0，3.2，4.8，7.2，12.8，25，37 和 47μW。适当选择负载线，则小信号功率增益为 6；大信号功率增益为 2，电流增益为 8。利用这种器件，在 4.2K 已可使信号功率增益达到 3.2，输出电压为 0.4mV；在 2.2K 时信号功率增益为 2.1，输出电压为 1mV 实验表明，该器件的开关速度优于 300ps，估计可达到 50ps，这种 QUITERON 器件已显示出它具有开关速度快、功耗小、可高度集成等优点。由于这种器件不涉及约瑟夫森效应，从而避免了约瑟夫森计算机元件中的交流谐振。对势垒针孔的敏感性以及对磁通冻结的敏感性等问题。为使这种器件适应于实际使用，还需要深入研究非平衡超导电性的动力学性质以及器件参量择优等问题。

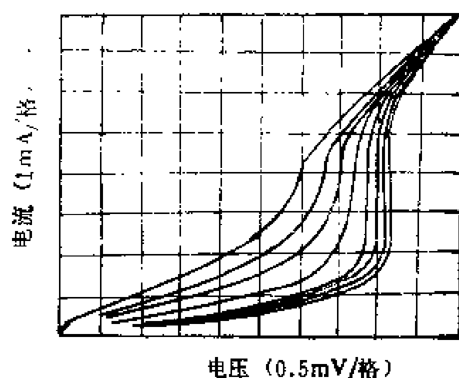


图11-42 DJA QUITERON 器件收集结的 I-V 特性曲线簇

四、有光子参与的单电子隧道过程

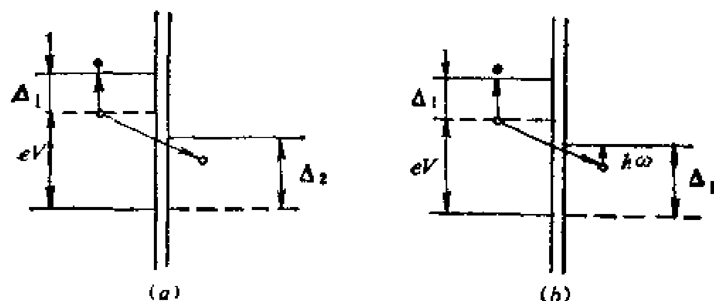
有些本来不能发生的单电子隧道过程，在光子的参与下变为可以发生。例如 S_1-I-S_2 隧道结在 $T = 0K$ 情况下，当 $V < (\Delta_1 + \Delta_2)/e$ 时是不会产生单电子隧道电流的。然而，如果吸收一个能量为 $\hbar\omega$ 的光子，则可以满足隧道过程的能量守恒条件

$$\hbar\omega = \Delta_1 + \Delta_2 - eV \tag{11-23}$$

于是该隧道过程可以发生，如图 11-43所示。如果光子的能量小于(11-23)式所要求的数值，仍可借助于多光子过程而产生单电子隧道电流，如图 11-44a 所示，这是同时吸收三个光子而产生的隧道过程。对于多光子参与的隧道过程，能量守恒条件可以写为

$$n\hbar\omega = \Delta_1 + \Delta_2 - eV \tag{11-24}$$

当 $V > (\Delta_1 + \Delta_2)/e$ 时，单电子隧道过程总是可以发生的，并不要求必须有光子参与该过程。然而，即使在这种情况下，也可能发生光子参与的单电子隧道过程，如图 11-44b 所示的伴随发生三光子辐射的隧道过程。伴随发生多光子发射的单电子隧道能量守恒表达式为

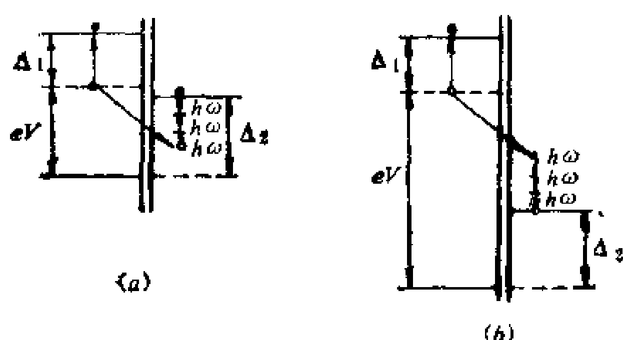


图中 h 为 $\hbar$
(a) 不允许发生的隧道过程；(b) 在光子参与下允许发生的隧道过程

图 11-43

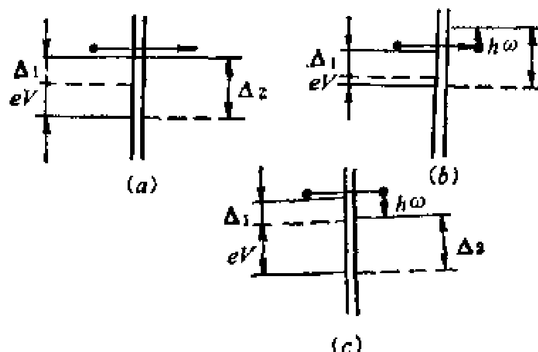
$$V_n = \frac{1}{e}(\Delta_1 + \Delta_2 + n\hbar\omega) \tag{11-25}$$

如果该式中 n 取值为 ±1、±2、±3、…，则可统一表示伴随发生 n 个光子发射（n 为正值)或吸收(n 为负值)的单电子隧道过程。



图中 h 为 $\hbar$
(a) 伴随发生三光子吸收的隧道过程；(b) 伴随发生三光子辐射的隧道过程

图 11-44



图中 h 为 $\hbar$
(a) 在 $V = |\Delta_2 - \Delta_1|/e$ 处的单电子隧道；(b) 伴随发生光子吸收 (c) 伴随发生光子发射

图 11-45 $T \neq 0$K 时在 $V = |\Delta_2 - \Delta_1|/e$ 附近的隧道过程

当温度不为零时，S_1-I-S_2 隧道结在 $V = \frac{|\Delta_2 - \Delta_1|}{e}$ 处出现隧道电流的极大值，该单电子隧道过程的爱德金斯模型表示法如图 11-45a 所示。在此峰值附近，可产生另外一组有光子参与的单电子隧道过程，它们满足能量守恒条件

$$V_m = \frac{1}{e}(\Delta_2 - \Delta_1 + m\hbar\omega), \quad m = \pm1, \pm2, \cdots \tag{11-26}$$

蒂恩（Tien）和高登（Gordon）[29] 把光子参与隧道过程用一个静电微扰项 $V_{rf}\cos\omega t$ 加人到超导体电子的哈密顿中去，得到新的哈密顿：

$$H = H_0 + V_{rf}\cos\omega t \tag{11-27}$$

式中 H_0 为不存在微波（即光子）时的无微扰哈密顿，V_{rf} 代表微波场产生的静电势。由此得到的隧道电流表达式为

$$I = A\sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n^2(\alpha) I_0(eV + n\hbar\omega) \tag{11-28}$$

式中

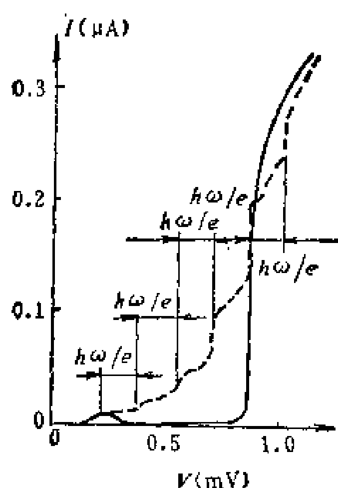
$$\alpha = \frac{eV_{rf}}{\hbar\omega}$$

A 为常系数，J_n 为 n 阶贝塞尔函数，$I_0(eV)$ 为不存在微波时的隧道电流。当 $\hbar\omega \to 0$ 时，(11-28)式不再具有量子化的形式，而变为经典形式

$$I = \frac{1}{\pi}\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} I_0(V + V_{rf}\sin\omega t)d(\omega t) \tag{11-29}$$

科恩（Cohen）、法利柯夫（Falicov）和菲利普斯（Philips）[30] 利用多体理论独立地得到了与此相似的结果。

戴姆（Dayem）和马丁（Martin）用频率为 38.83GHz 的微波照射 Al-I-In 隧道结，其 I-V 特性曲线如图 11-46 所示。库克（Cook）和埃弗雷特（Everett）[31] 在 Sn-I-Pb 隧道结中得到了类似的结果，如图 11-47 所示。比较图 11-46 和图 11-47，我们可以看到，光子参与隧道过程引起 I-V 曲线上出现等电压间距的陡变区，这在 $\frac{dI}{dV}-V$ 曲线中更加清晰地显示了出来。在适当微波功率下（$P = P_1$），可以看到电压 $(\Delta_1+\Delta_2)/e$ 和 $(\Delta_2-\Delta_1)/e$ 附近分别出现两组峰值结构，它们分别满足能量守恒条件(11-25)和(11-26)。微波功率加大（$P = P_2$），两组峰值结构相重叠。对于小尺寸隧道结，实验



图中 h 为 $\hbar$

图 11-46　Al—I—In 隧道结的 I-V 曲线。实线表示未加微波时的实验曲线，虚线表示微波照射时的实验曲线

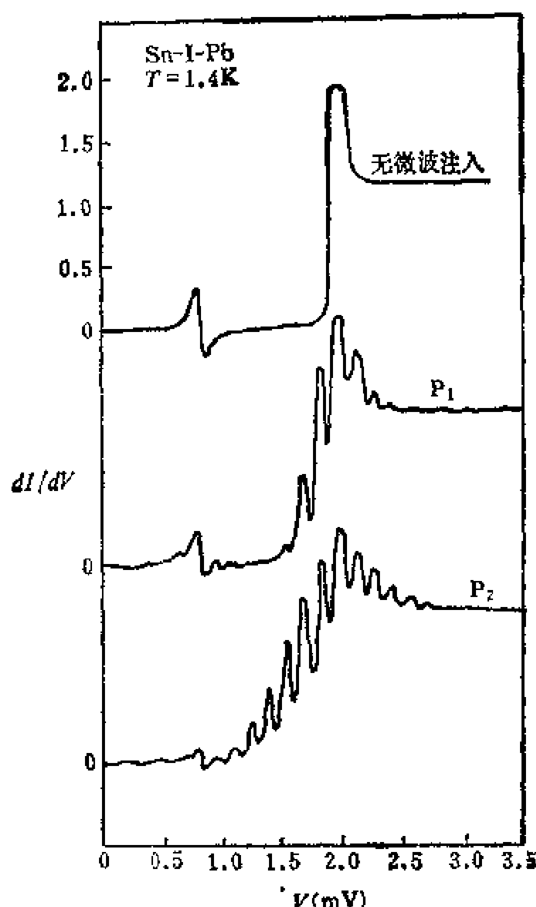


图 11-47　微波注入功率 p 分别为 0、p_1 和 p_2 时的 $\frac{dI}{dV}-V$ 实验曲线

与(11-28)式所给出的量子化峰型理论曲线相符合。当结尺寸可与结中的电磁波波长相比拟时,结中微波可能存在驻波而不是均匀的空间分布,这使得量子化的峰型结构变得模糊不清。

在经典极限情况,即 $\hbar\omega$ 较小的情况,台阶结构互相重叠,光子参与隧道过程对单电子隧道 I-V 特性曲线,正如公式(11-29)所给出的形式。

贾埃弗曾经巧妙地利用光子参与隧道过程在隧道 I-V 曲线上引起台阶结构,证实了交流约瑟夫森效应的存在(参看本书第十二章第三节)。近年来,光(微波)与单电子隧道电流相互作用的重大研究进展是研制成功 S-I-S 单电子隧道结混频器和检测器。这种 S-I-S 混频器利用了单电子隧道曲线在能隙电压附近的高度非线性性质,它具有极低的噪声温度(接近于量子极限 $\hbar$)。有关 S-I-S 混频器的内容参见本书第十三章第四节。

五、单电子隧道器件在声子谱学中的应用

当超导体中受激准粒子向低能量衰变或复合成超导电子对时,总是伴随着发生声子发射过程。利用这个物理过程,可以把超导隧道结做成一种声子发生器。另一方面,具有足够能量的声子注入到超导结中,能够拆散超导电子对,从而使超导结的单电子隧道电流增加。利用这一效应,可以把超导隧道结做成声子检测器。由于超导隧道器件声子发生器和检测器具有制作容易、使用方便、灵敏度高等优点,它已用来研究声子平均自由程、声速、固体-固体或固体-液体界面声子的透射和反射、声子谐振散射、非平衡声子等物理问题,并已做成高灵敏度、高分辨率的高频声子吸收谱仪。

在有限温度下,当 S-I-S 隧道结的偏置电压 $V \geqslant 2\Delta/e$ 时,在超导膜中由隧穿得到的受激准粒子或者本身存在的热激发准粒子可产生两类声子发射过程[32]:一类是两个准粒子复合成超导电子对,同时发射一个声子,如图 11-48 中的 A、C、E 所示;另一类是准粒子由较高能级向较低能级的弛豫过程中向外发射声子,如图 11-48 中的 B、D 所示。下面分别进行讨论。

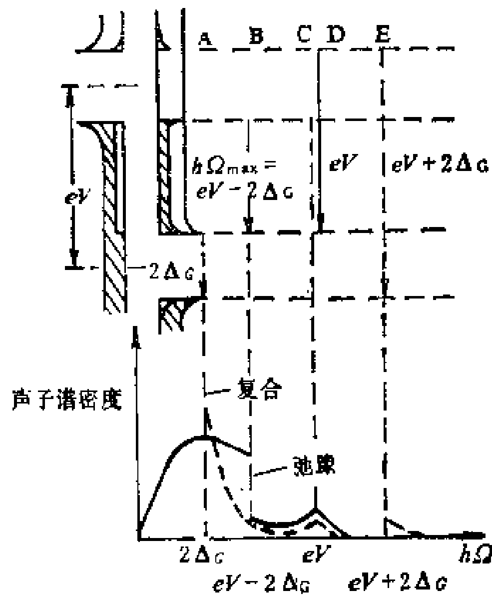


图 11-48 在有限温度下伴随发射声子的准粒子跃迁(复合或弛豫)能级图及声子发射谱密度图

我们用 $\hbar\omega$ 表示声子的能量。在两个准粒子复合成库珀对时放出的最小能量为 2Δ,因而复合过程中发射声子的最小能量为 $\hbar\omega = 2\Delta$。由于此处受激准粒子具有较高的态密度,相应的声子发射谱密度具有最大值。随着偏置电压的增加,该复合过程发射声子的能量由 2Δ 增加到 eV,如图 11-48(c)中所示的跃迁过程。在 $\hbar\omega = eV + 2\Delta$ 处,对应于复合过程 E 在声子发射谱密度又出现一个极大值,这是左侧超导体中热激发准粒子直接隧穿后复合成超导电子对时发生声子的能量。图 11-48 下部的虚线代表复合过程发射声子谱密度。

我们再来看一下准粒子弛豫过程的声子发射。当准粒子由较高能级向最低准粒子能级(能隙上边缘)弛豫跃迁时,发射声子的能量为 $\hbar\omega = eV - 2\Delta$。因为该弛豫过程与轫致辐射连续 x 射线发射谱非常相似,故该弛豫过程发射的声子又称作"轫致辐射声子"[33]。在 $\hbar\omega = eV - 2\Delta$ 处,准粒子弛豫

发射声子谱密度突然下降，对应于一个上界值（图 11-48 中的 B）。该发射声子谱的形状及其与结偏置电压的关系，展示出可利用这种声子发射机制作成电压可调声子发射谱仪[34]。在 $\hbar\omega = eV$ 处（图 11-48 中的 D），又对应于一个弛豫发射声子谱的极值。这是由于左侧超导膜中热激发准粒子直接隧穿到右侧后弛豫跃迁过程所致。

为使超导隧道结成为一个可实用的声子发生器，就必须使结中发射的声子尽可能多地逃出该超导膜并注入到被研究物质中去。这就要求隧道结的超导膜厚度 d 要小于声子的平均自由程，同时还希望准粒子扩散长度 L 比较大，以使得尽量多的准粒子在靠近衬底处向衬底发射声子。图 11-49 定性表示了声子逃逸条件。Al-I-Al 隧道结比 Pb-I-Pb 或 Sn-I-Sn 隧道结更有利于增加声子逃逸几率[32]。

图 11-50 为超导隧道结作为声子检测器的工作原理示意图。当注入声子能量 $\hbar\omega \geq 2\Delta$

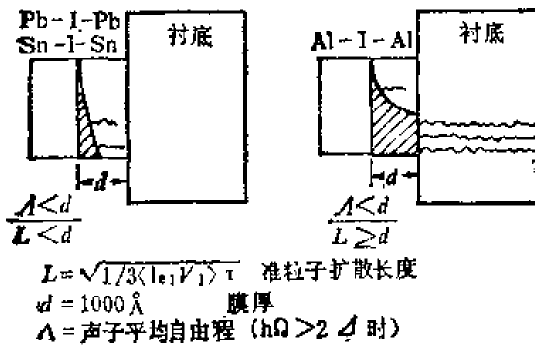


图 11-49 声子逃逸条件示意图

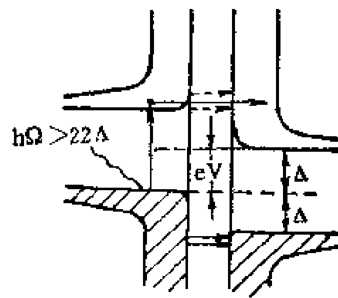


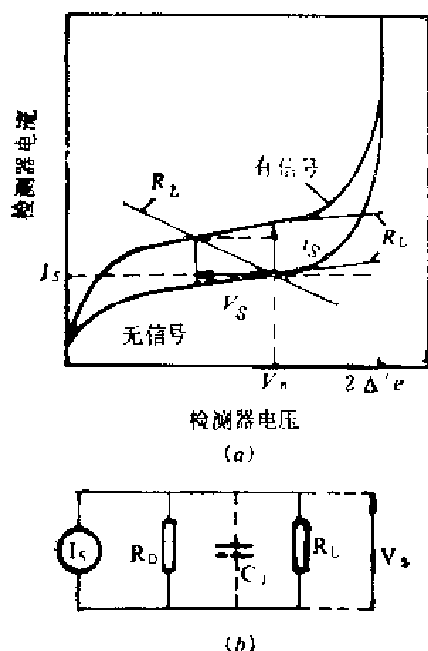
图11-50 超导隧道结声子检测器工作原理示意图

时，该声子使超导膜中的库珀对拆散成受激准粒子。当隧道结的偏置电压 $V < 2\Delta/e$ 时，能量大于 2Δ 的声子注入导致准粒子隧道电流的增加。通常选择隧道结声子检测器的偏置电压 $V_B \simeq 1.4\Delta/e$，如图 11-51a 所示。i_s 为声子注入引起的准粒子隧道电流增加值；R_D 为偏置点处的动态结电阻，即 $R_D = (\partial V/\partial I)_{V_B}$；$R_L$ 为负载电阻；V_s 为检测信号电压。图 11-51b 为检测器的小信号检测等效电路。由该图很容易导出

$$V_s = -i_s \cdot \left(\frac{1}{R_D} + \frac{1}{R_L}\right)^{-1} = -i_s \frac{R_D R_L}{R_D + R_L} \tag{11-30}$$

对于一个好的隧道结声子检测器，其 R_D 值约为 0.1～1Ω。该检测器的检测灵敏度随着隧道几率的增加而增大，通常隧道结声子检测器的结面积为 1mm^2，隧道结正常电阻 R_N 为 10^{-2}～10^{-3}Ω。与超导隧道结声子发生器的选择条件刚好相反，作为声子检测器的超导隧道结电极要做得稍厚一些（约为 2000 Å）声子平均自由程要选得小一些，以使得注入声子全部被吸收。往往使用 Sn-I-Sn 或 Pb-I-Pb 隧道结作为声子检测器。这种隧道结声子检测器的声子功率分辨率已达到 10^{-13}W/Hz。

在利用超导隧道结作为声子发射器和声子检测器的声子谱学研究中，实验设备方框图如图 11-52 所示[34]。用 Al-I-Al 隧道结作为声子发生器，对该结除施加直流偏置外，还附加一个小的交流调制电压。用 Sn-I-Sn 隧道结作为声子检测器。用一个圆柱形（直径及长度均为 1cm 左右）单晶体（蓝宝石、Si、Ge 等）作为衬底，单晶体要尽可能完整，以减少单晶体中位错、缺陷对声子的散射。超导隧道结分别在精密抛光的圆柱体端面上直接制做。用锁定放



(a) 超导隧道结声子检测器的 I-V 特性曲线；
(b) 小信号等效电路

图 11-51

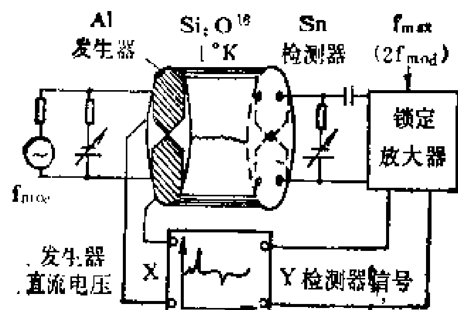


图 11-52 用于高能量声子谱学研究的实验装置方框图

大器取出一次微商或二次微商检测信号。图 11-53 为$\frac{di}{dV}-V$ 测试曲线，此处V为声子发生器的偏置电压。

准粒子弛豫的声子发射谱在声子能量为 $\hbar\omega=eV-2\Delta_G$ 处有一突变，如图 11-54 所示，此处 Δ_G 表示声子发生器隧道器件的能隙。采用调制技术，可利用此陡变边构成由偏置电压 V 来控制的单能量声子发生器，从而构成电压可调谐单色声子谱仪。发射声子通过衬底晶体时受到晶体中缺陷或杂质的声子共振散射，于是在隧道结声子检测器的检测信号一次微商

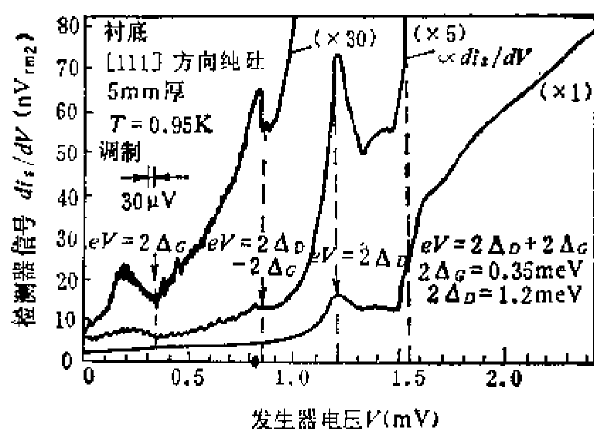
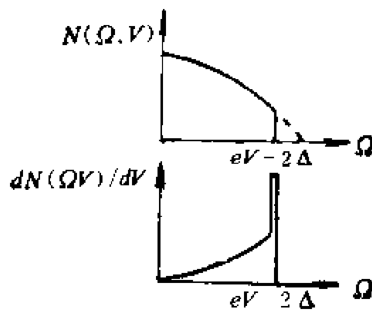


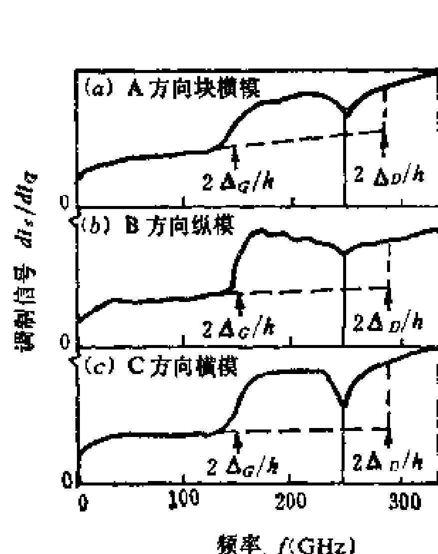
图 11-53 用 Al-I-Al 隧道结作为声子发生器、Sn-I-Sn 隧道结作为声子检测器的高能声子谱

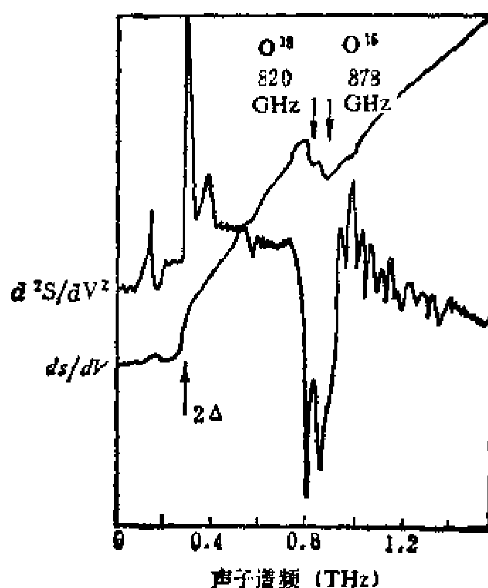


(a) 超导隧道结准粒子弛豫声子发射谱；
(b) 一次微商的单色化声子能带

图 11-54

$\frac{di_s}{di_G}-f$ 曲线上出现声子共振吸收峰，如图 11-55 所示[33]。这就是由超导隧道结做成的可调谐单色化声子吸收谱仪。这种实验方法获得了广泛的应用，特别是在声子选择定则、无辐射跃迁、声子共振背散射、声子的传播、声子在界面的透射和反射等研究课题中非常有用。例如，利用这种技术，证实了 GaAs/AlGaAs 超晶格的声子共振吸收[35]。





(a) 在A方向的块横模吸收；(b) 在B方向的纵模吸收；(c) 在C方向的横模吸收

图 11-55 在 $Al_2O_3:V^{3+}$ 系统中的声子共振吸收

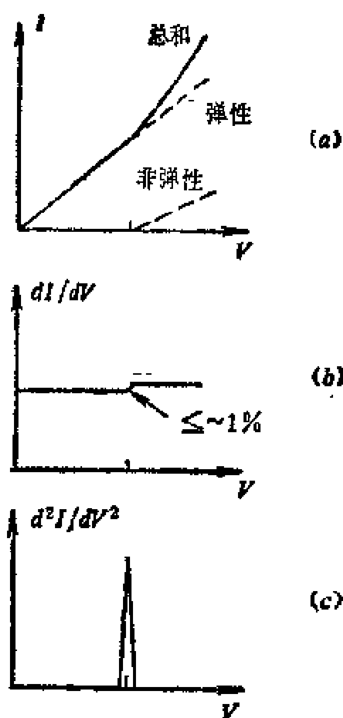
图 11-56

利用准粒子弛豫声子谱二次微商检测技术，可在 1THz 区域内获得高灵敏度、高分辨率的高频声子吸收谱。图 11-56 表示出 Si 单晶中自然浓度为 $10^{15}cm^{-3}$ 的氧同位素 O^{18} 的共振吸收峰。其灵敏度比远红外测量技术高三个数量级，分辨率达到 6GHz。

六、非弹性电子隧道谱及其应用

在本章前面几节中我们讲到，单电子隧道过程遵从能量守恒条件，是一个弹性隧道过程。如果电子在隧道过程中与存在于势垒区的杂质(特别是有机物分子)相互作用，使该有机分子由其振动能级的基态激发，则隧穿电子必定损失一部分能量，从而构成非弹性电子隧道过程，如图 11-57 所示。该物理过程给单电子隧道过程提供了附加的通道，该附加的隧道电流在单电子隧道 $I-V$ 特性曲线上出现曲折，如图 11-58a 所示。出现非弹性隧道电流的条件为 $eV \geq \hbar\omega_0$，因而出现拐点的电压 $V=\hbar\omega_0/e$，此处 $\hbar\omega_0$ 对应于分子某一特定振动能级的激发能。对应于每一振动能级拐点处的电流增量很小，只出现 0.1～1% 的电导阶跃，即使采用一次微商技术也难于准确测定该振动能级的峰位，通常必须采用二次微商技术，即由 $\frac{d^2I}{dV^2}-V$ 曲线的峰位和峰强度来获得准确的信息，如图 11-58c 所示。在隧道结偏置电压为 0～0.5V 范围内（即波数为 0—4000cm^{-1} 范围内）可在多处出现拐点，对应于分子的不同振动能级的激发，这就构成了非弹性电子隧道分子振动谱，通常简写作 IETS (Inelastic Electron Tunnelling Spectragraph)。

杰克拉维克（Jaklavic）和拉姆（Lambe）[36][37] 于1966年首先在 $Al-Al_2O_3-Pb$ 隧道结中观测到丙酸［$CH_3(CH_2)COOH$］和乙酸(CH_3COOH)的分子振动谱，如图 11-59 中曲线 *b*、*c* 所示。图 11-59*a* 是由"清洁"结得到的曲线，该曲线中的峰反映出在隧道结制备过程中 Al_2O_3-Pb 界面内存在极少量的来自真空系统水蒸汽的 O-H 基。如果把 $Al-Al_2O_3-Pb$ 隧道结在室温大气中存放 18 小时，则其单电子隧道电子谱如图 11-60 所示，估计相当于被一单层有机物分子所污染。这充分反映出 IETS 对势垒区杂质的敏感性。因此，在利



(*a*) *I-V* 特性曲线；(*b*) $\frac{dI}{dV}-V$ 特性曲线；(*c*) $\frac{d^2I}{dV^2}-V$ 特性曲线

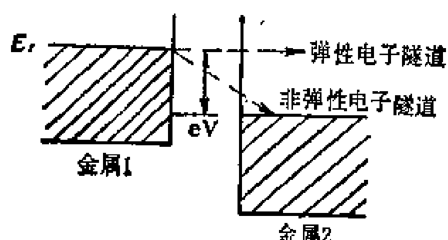


图 11-57　非弹性电子隧道能级图

图 11-58　非弹性电子隧道的特性曲线

用 IETS 研究某微量样品时，整个制结过程要在超高真空系统内进行。在下电极及势垒制成之后，小心地采用掺杂法把待测分子掺杂到势垒及上电极的界面区内，构成用于 IETS 研究的隧道结，如图 11-61 所示。

对于 N-I-N 隧道结而言，能量为 $\hbar\omega_0$ 的分子振动模式，其 IETS 的谱峰位就在 $V_0=\hbar\omega_0/e$ 处。对于 S_1-I-S_2 隧道结，则峰位处于

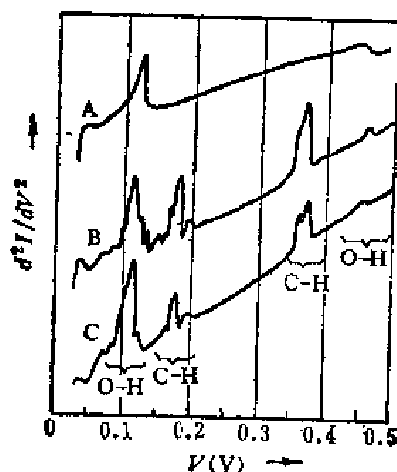


图 11-59　丙酸和乙酸分子振动谱

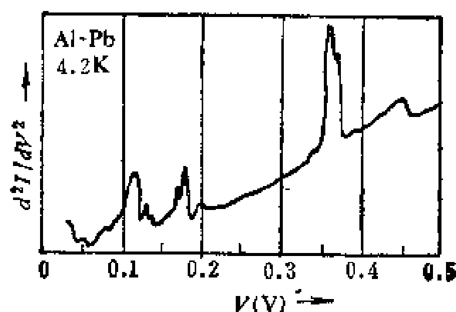


图 11-60　$Al-Al_2O_3-Pb$ 结的污染

$$V = V_0 + \frac{(\Delta_1 + \Delta_2)}{e} = \frac{\hbar\omega_0}{e} + \frac{(\Delta_1 + \Delta_2)}{e}$$

如图 11-62 所示。此处 Δ_1 和 Δ_2 为 S_1-I-S_2 隧道结两侧超导电极的能隙。也就是说，S-I-S 隧道结的分子振动谱峰位要向右移动 1～2mV，以提供拆散超导电子对所需要的能量。

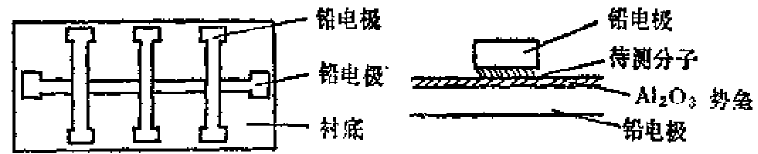


图 11-61 非弹性电子隧道谱研究中所用隧道样品的剖面图

IETS 的谱峰宽度将直接决定谱分辨率。N-I-N 隧道结在有限温度下的非弹性电子隧道电流为

$$I_i = C\int_{-\infty}^{\infty} dEf(E)[1 - f(E + eV - \hbar\omega_0)] \tag{11-31}$$

式中 C 是常数，它考虑了与能量 E 和温度 T 无关的所有其它隧道参量。(11-31)式积分后变为

$$I_i = CkT\frac{xe^x}{e^x - 1} \tag{11-32}$$

式中 $x = (eV - \hbar\omega_0)/kT$。于是求出非弹性电子隧道电流的二次微商为

$$\frac{d^2I_i}{dV^2} = C\frac{e^2}{kT}\exp(x)\left[\frac{\exp(x)\cdot(x-2)+(x+2)}{(\exp(x)-1)^3}\right] \tag{11-33}$$

(11-32)和(11-33)式所描述的 $I_i - V$ 曲线和 $\frac{d^2I_i}{dV^2} - V$ 曲线如图 11-63 所示。该图的横

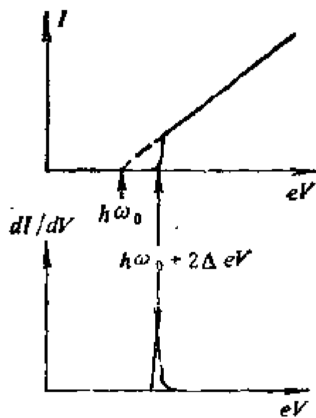


图 11-62 S-I-S 隧道结的 TETS 谱峰位移

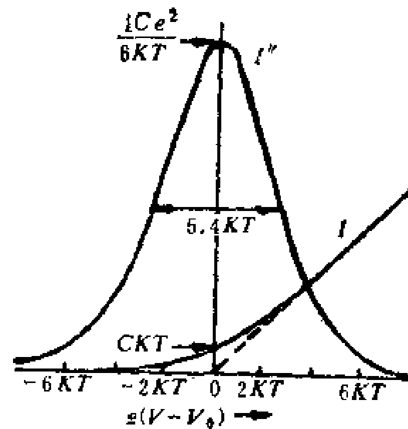


图 11-63 I_i-V 曲线和 $\frac{d^2I_i}{dV^2} - V$ 曲线

坐标为 $e(V - V_0)$，并以 kT 为单位。二次微商曲线的半高宽度为 $5.4kT$，峰值为 $\frac{1}{6}\frac{Ce^2}{kT}$。可见，温度愈低，则峰宽愈窄，峰值愈高，从而愈有利于提高谱的分辨率。下面具体列出几个典型温度条件下的谱峰宽度：

室温　　$5.4kT \approx 150\text{meV}$

$$77\text{K} \qquad 5.4kT \approx 38\text{meV}$$
$$4\text{K} \qquad 5.4kT \approx 1.9\text{meV}$$
$$0.3\text{K} \qquad 5.4kT \approx 0.15\text{meV}$$

IETS 的能量测量范围一般在 100～500meV。显而易见，室温条件下的非弹性电子隧道谱因为谱峰太宽而无法辨认。在液氮温度下（77K），则适用于大多数分子振动能谱所要求的分辨率幅值对谱峰加宽的影响。对于 S-I-S 隧道结而言，其非弹性电子隧道谱的谱峰的半高宽度变得更窄一些，有利于提高分辨率，故通常采用 Al-I-Pb 样品。

对非弹性电子隧道谱的理论分析表明，它既可与红外吸收谱有直接对应关系，又可与拉曼(Raman）光谱有对应关系。红外吸收谱及拉曼光谱都是确定分子振动能级的有力实验手段，并且已经进行过大量的实验和理论工作，是非弹性电子隧道谱可以利用和借鉴的。

非弹性电子隧道谱是确定分子振动能级的新实验手段。与红外吸收谱及拉曼谱相比较，它的主要优点是灵敏度高、谱峰范围宽以及分辨率高。它的灵敏度比红外谱或拉曼谱高五个数量级以上，因而特别适用于微量或痕量待测样品的化学结构分析和检测。它可以测定吸附在表面上的分子振动能级，因而在表面化学、吸附及催化反应的研究中获得了广泛的应用。非弹性隧道单电子谱在生物化学方面亦获得若干应用。

参 考 文 献

[1] I. Giaever. Rev. Mod. Phys., 46(1974), 245

[2] 曾谨言. 量子力学，科学出版社，1981.

[3] L. Solymar. Superconductive Tunnelling and Applications (Chapman and Hall Ltd., London, 1972)

[4] B. L. Blackford and R. H. March. Canadian J. Phys., 46(1968), 141

[5] A Barone and G. Paterno. Physics and Applications of the Josephson Effect, John Wiley & Sons, 1982.

[6] C. J. Adkins. Phil. Mag., 8(1963), 1051

[7] C. J. Adkins. Rev. Mod. Phys., 36(1964), 211

[8] A. 巴罗尼，G. 帕特诺著，崔广霁，孟小凡译. 约瑟夫森效应原理和应用，第八章。张孔时校，中国计量出版社，1988.

[9] W. L. McMillan and J. M. Rowell. in Superconductivity, Vol 1, 561 (ed. by R. D. Parks)

[10] R. F. Gasparovic, B. N. Taylor and R. E. Eck. Solid State Commun., 4(1966), 59

[11] D. H. Douglass. Phys. Rev. Lett., 7(1961), 14

[12] N. V. Zavaritskii, E. S. Itskevich and A. N. Voronovskii. JETP Lett., 7(1968), 211

[13] M. L. A. MacVicar and R. M. Rose. J. Appl. Phys., 39(1968), 1721

[14] R. Meservey and B. B. Schwartz. in Superconductivity, Vol 1, Chap 3, (ed. by R. D. Parks)

[15] J. R. Schriffer. in Tunnelling Phenomena in Solids, Chap. 21, (ed. by F. Burstein and S. Lundqvist)

[16] I. Giaever. in Tunnelling Phenomena in Solids, Chap. 19, (ed. by F. Burstein and S. Lundqvist)

[17] I. Giaever, H. R. Hart and K. Megerle. Phys. Rev., 126(1962), 941

[18] J. R. Schrieffer, D. J. Scalapino and J. W. Wilkins. Phys. Rev. Lett., 10(1963), 336

[19] D. J. Scalapino, J. R. Schrieffer and J. W. Wilkins. Phys. Rev., 148(1966), 263

[20] J. M. Rowell and L. Kopf. Phys. Rev., 137A (1965), 910

[21] W. L. McMillan and J. M. Rowell. Phys. Rev. Lett., 14(1965), 108

[22] W. L. McMillan and J. M. Rowell. in Superconductivity, Chap. 11, Vol. 1. (ed. by R. D. Parks)

[23] D. S. Scalapino. in Superconductivity, Vol. 1, Chap. 10, (ed. by R. D. Parks)

[24] 王崇德，章立源，刘福绥. 固体物理中的格林函数方法：§7.7，高等教育出版社，1992.

[25] D. N. Langenberg. The Proceedings of the 14th International Conference on Low Temperature Physics (1975), 223 (eds. M. Krusius and M. Vuorio, North-Holland, Amsterdam)
[26] K. E. Gray. Nonequilibrium Superconductivity, Phonons, and Kapitza Boundaries, (Plenum Press, 1981)
[27] K. E. Gray. in Future Trends in Super-Conductive Electronics, 359,(ed. by B. S. Deaver et al.)
[28] S. M. Faris, S. I. Raider, W. J. Gallagher, and R. E. Drake. IEEE Trans., MAG-19 (1983), 1293
[29] P. K. Tien and J. Gordon. Phys. Rev., 129(1963), 647
[30] M. H. Cohen, L. M. Falicov and J. C. Phillips. Proc. Int. Conf. Low Temp. Phys., 8(1962), 178
[31] C. F. Cook and G. E. Everett. Phys. Rev., 159(1976), 374
[32] W. Eisenmenger. in Nonequilibrium Superconductivity, Phonons, and Kapitza Boundaries, 73, (ed. by K. E. Gray)
[33] H. Kinder. Phys. Lett., 31A(1972), 475
[34] W. Forkel. in Microwave Acoustics, 186, (eds., E. R. Dobbs and J. V. Wigmore Inst. Phys. London, 1974)
[35] V. Narayanamurti et al., Phys. Rev. Lett., 43(1979), 2012
[36] R. C. Jaklavic and J. Lambe. Phys. Rev. Lett., 17(1966), 1139
[37] J. Lambe and R. C. Jaklavic. Phys. Rev., 165(1968), 821
[38] J. Lambe and R. C. Jaklavic. in Tunneling Phenomena in Solids, Chap. 17 (ed. by F. Burstein and S. Lundqvist)
[39] R. C. Jaklavic and J. Lambe. in Tunneling phenomena in Solids, Chap. 18 (ed. by F. Burstein and S. Lundqvist)

第十二章　约瑟夫森效应

在本章中，我们概括介绍约瑟夫森（Josephson）于1962年发现的超导电子对隧道效应[1]。约瑟夫森预言当 S-I-S 隧道结势垒层足够薄时，会出现一系列奇特的物理现象。他的理论预言在一年之内全部被实验所证实，从而引起不少物理学家的兴趣，投入了研究力量。这使约瑟夫森效应的物理内容很快得到充实和完善，并在应用领域得到较快的发展，逐渐形成了一门新兴的学科分支—超导电子学。由于约瑟夫森效应涉及到许多宏观量子力学现象，故又有人把约瑟夫森效应的应用研究领域称作"超导量子电子学"。

在本章前三节中，介绍约瑟夫森效应的基本物理规律。第四节中介绍如何用等效电路理论来描述约瑟夫森器件的物理行为。第五节介绍超导环中包含一个或两个约瑟夫森器件时所呈现的超导量子干涉现象。第六节介绍约瑟夫森结中的涨落现象。第七节简单介绍一下约瑟夫森结的各种类型及制作方法。有关约瑟夫森效应的应用方面留在下一章介绍。

第一节　约瑟夫森方程

1962年，约瑟夫森研究了两块超导体被一薄势垒层分开时的物理情况，从理论上预言将可能发生下列奇特的物理现象[1]：

(1) 当结两端电压为零时，可以存在一个超导电流，其临界电流密度存在一个最大值 j_C，这是超导电子对隧道电流。

(2) 该超导隧道电流的最大值 I_C 对外部磁场很敏感，地磁场即可明显影响 I_C 的数值，甚至导致观察上的困难。

(3) 当结两端的直流电压 $V_0 \neq 0$ 时，依然存在超导电子对隧道电流，但这是一个交变的超导电流，其频率 f 与 V_0 成正比，并满足关系式 $f = 2eV_0/h$。外加一个频率为 f_1 的射频电磁场会对结内的超流起频率调制作用，从而产生直流超流分量，在直流 $I-V$ 特性曲线上会出现一系列直立的台阶。该电流台阶所对应的电压值满足关系式 $2eV/h = nf_1$，此处 n 为整数。

1964年和1965年，约瑟夫森对上述预言又用不同的方法进行了理论证明和解释[2][3]，并归纳为下述约瑟夫森方程组：

$$
\begin{cases}
j = j_C \sin\varphi & (12\text{-}1) \\
\dfrac{\partial\varphi}{\partial t} = \dfrac{2e}{\hbar} V & (12\text{-}2) \\
\nabla\varphi = \dfrac{2ed}{\hbar c}(\boldsymbol{H} \times \boldsymbol{n}) & (12\text{-}3) \\
\nabla^2\varphi - \dfrac{1}{\bar{c}^2}\dfrac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} = \dfrac{1}{\lambda_J^2}\sin\varphi & (12\text{-}4)
\end{cases}
$$

式中，φ 为势垒两侧超导体宏观量子波函数的位相差

$$\varphi = \varphi_2 - \varphi_1 \tag{12-5}$$

d 为外磁场在势垒区附近的有效穿透深度

$$d = \lambda_1 + \lambda_2 + l \tag{12-6}$$

λ_1 和 λ_2 分别为势垒两侧超导体的伦敦穿透深度，l 为势垒层厚度。$\bar{c}$ 为结中电磁波速度

$$\bar{c} = c\left(\frac{1}{4\pi C_d}\right)^{1/2} = c\left(\frac{l}{\varepsilon_r d}\right)^{1/2} \tag{12-7}$$

式中 c 为真空中光速，C 为单位面积结电容，ε_r 为相对介电常数，$C = \varepsilon_r/4\pi l$。λ_J 为约瑟夫森穿透深度

$$\lambda_J = \left(\frac{\hbar c^2}{8\pi e d J_C}\right)^{1/2} \tag{12-8}$$

约瑟夫森理论预言的论文发表之后仅仅半年，安德森（P. W. Anderson）和罗威尔使用实验证明了 S-I-S 超导隧道结中 $V = 0$ 时确实存在超导电流，而且观察到 I_C 确实受外加磁场的影响[4]。他们在实验中使用的是 Sn-SnO-Pb 隧道结，采用磁屏蔽技术使地磁场减少到 6×10^{-3}Gs。实验温度为 1.5K 时，$I_C = 0.65$mA，电流超过 I_C 值，则结两端电压不为零，呈现单电子隧道的 I-V 特性，如图 12-1 所示。当外加磁场为 0.4Gs（约等于地磁场）时，$I_C = 0.3$ mA；当外加磁场约为 20Gs 时，$I_C \approx 0$，几乎观察不到超导电流。

罗威尔对 I_C 与磁场的关系进行了仔细的实验研究[5]，得出了图 12-2 所示的实验曲线。该图的纵坐标是 $\lg I_C$，横坐标为磁场。磁场在势垒平面内，垂直于结的一条边。实验使用的是 Pb-I-Pb 隧道结，实验温度为 1.3K。I_C 的极小值可低于 $\frac{1}{600} I_C(0)$，$I_C(0)$ 为外磁场等于零时的约瑟夫森临界电流。其周期间隔换算成结的磁通量，为 2.0×10^{-7}G · cm²，刚好是一个磁通量子。

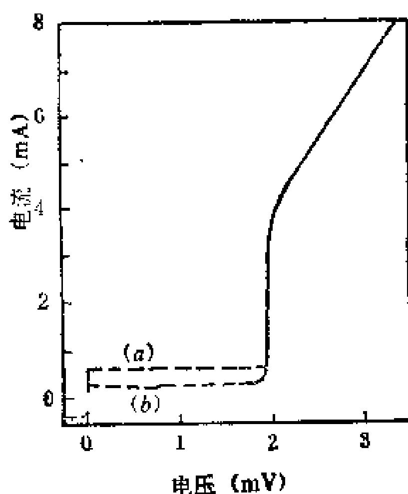


图 12-1　证实存在直流约瑟夫森效应的 Sn-SnO$_x$-Pb 隧道结 I-V 特性曲线

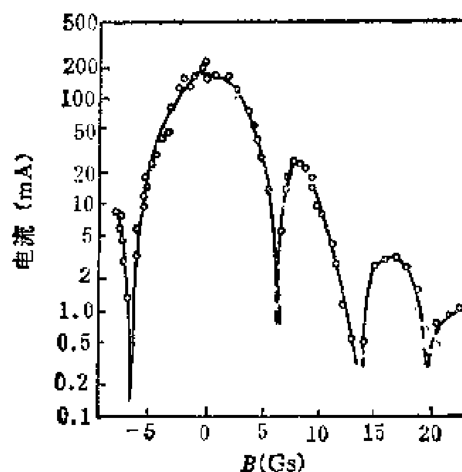


图 12-2　$I_C(B)$-B 关系曲线

此后，兰根伯格（Langenberg）等人又对 Sn-I-Sn 隧道结在 1.2K 下进行了 $I_{max}(B) - B$ 关系曲线的实验测量[6]，如图 12.3 所示。这与物理光学中的单缝夫琅和费衍射图样非常相似。

上述实验证明，约瑟夫森方程(12-1)和(12-3)是正确的。在超导隧道结中确实可以出现零压电流，即 $V = 0$ 时的直流超导电子对隧道电流。该电流是位相相干电流，磁场的存在可以

引起随空间而变化。(12-1)和(12-3)式在$V=0$条件下所反映的物理规律被称之为**直流约瑟夫森效应**。

夏皮罗 (S. Shapiro) 对具有直流约瑟夫森效应的 $Al-Al_2O_3-Sn$ 隧道结注入微波[7]，首次观测到$V\neq 0$时在 I-V 特性曲线上出现一系列的电流阶梯。它们具有相同的电压间距 $\Delta V=hf/2e$，f为辐照微波的频率。这个实验证实了约瑟夫森关于超导隧道结$V\neq 0$时存在交变超流的预言。在有些文献中，把微波感应台阶称作夏皮罗台阶。

安德森、罗威尔和夏皮罗所进行的实验是在约瑟夫森理论预言之后一年之内完成的，这些实验支持和证实了约瑟夫森理论预言的正确性。

菲斯克 (M. D. Fiske) 在研究超导隧道结的约瑟夫森临界电流 I_c 与外加磁场的依赖关系时发现[8]，即使未使用外加微波来辐照约瑟夫森隧道结，在 I-V 特性曲线上也有时观测到电流台阶。这些电流台阶亦有相同的间距，该电压间距与结的尺寸有关。在适当的外加直流电压和直流磁场的条件下，隧道结处于其谐振模状态，交变超流在结中产生的电磁场得到加强。这个由交变超流自身产生的电磁场当然也要对该交变超流起频率调制作用，从而产生直流分量，在 I-V 曲线上出现台阶结构。为把这种电流台阶与外加微波所产生的微波感应台阶相区别，把它称作"自感台阶"或 Fiske 台阶，如图 12-4 所示。菲斯克台阶的出现，也是一个证明$V\neq 0$时约瑟夫森结中存在交变超流的重要实验证据。

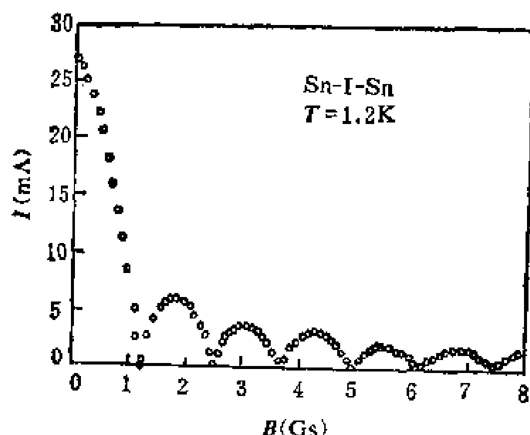


图 12-3 $I_c(B)$-B 关系曲线

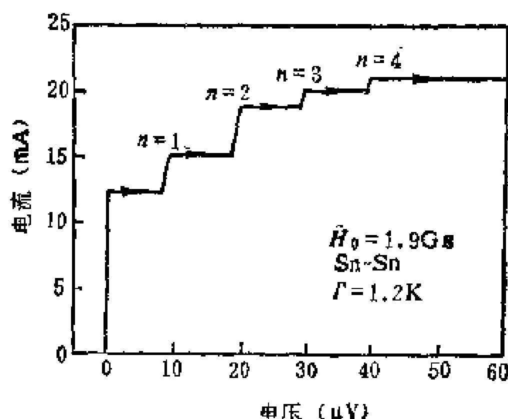


图 12-4 I-V 特性曲线上的自感台阶（菲斯克台阶）

根据电动力学，交流电流可向外辐射电磁波。$V\neq 0$时，超导隧道结内的交变超流亦应向外辐射电磁波。由于交变超流比较弱，故辐射功率电平很低，难以进行实验检测。贾埃弗采用一个巧妙的双结结构，观测到了约瑟夫森结的电磁辐射[9]，如图 12-5 所示。三层超导膜之间夹有两层绝缘层，从而构成两个迭层隧道结。超导膜 2、3 与绝缘层构成一个产生电磁波辐射的约瑟夫森隧道结。超导膜 1、2 及其中间的绝缘层构成一个检测电磁辐射的单粒子隧道结。



图 12-5 用于观测约瑟夫森结电磁辐射的双结结构

在上一章中我们已讲过光子(电磁辐射)与单电子隧道电流的相互作用。约瑟夫森隧道结向外辐射电磁波，引起检测结单电子隧道 I-V 特性曲线的变化，从而证实了约瑟夫森隧道结的相干辐射效应，如图 12-6 所示。

在贾埃弗之后不久，杨森 (Yanson) 等人[10]和兰根伯格等人[6]首次直接观测到了约瑟夫森隧道结的电磁辐射。

他们使用的是高灵敏度超外差微波接收机，所观测到的结辐射功率约为 10^{-12}W。后来，单个约瑟夫森结的辐射功率逐渐提高到 1×10^{-11}W 至 1×10^{-10}W[11]。检测到的结辐射电磁波频率 f 满足关系式 $f=\frac{2e}{h}\times\frac{V}{n}$。这些实验直截了当地证实了 $V\neq0$ 时约瑟夫森结中存在交变超流。

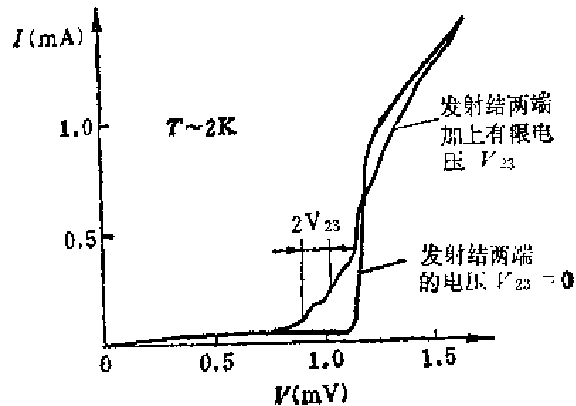


图 12-6　证实约瑟夫森隧道结相干辐射效应之存在的实验曲线

概括起来说，当约瑟夫森结两端的电压 $V\neq0$ 时，结中存在交变超流，其频率 $f=\frac{2e}{h}V$。该交变超流在外加高频电磁场的作用下，可在 $V_n=\frac{nhf_1}{2e}$ 处（f_1 为外加电磁场的频率）产生微波感应台阶（夏皮罗台阶）；即使不施加外电磁场，亦可由于施加一直流磁场而产生自感台阶（菲斯克台阶）；该交变超流亦可向外辐射频率为 f 的电磁波，f 满足关系式 $f=\frac{2e}{hn}V$。上述实验现象统称作**交流约瑟夫森效应**。

约瑟夫森方程组的严格推导方法必需运用超导微观理论。约瑟夫森在首次预言超导电子对隧道效应时，直接针对 S-I-S 隧道结情形，采用了隧道哈密顿模型。约瑟夫森假设 S-I-S 隧道结系统的哈密顿为

$$\hat{H}=\hat{H}_L+\hat{H}_R+\hat{H}_T \tag{12-9}$$

式中 $\hat{H}_L$ 和 $\hat{H}_R$ 分别为势垒两侧的超导体彼此独立时的哈密顿，$\hat{H}_T$ 为隧道哈密顿。$\hat{H}_T$ 代表隧道相互作用项，并可作为一个微扰项来处理[1]。约瑟夫森后来又用格林函数方法推导了约瑟夫森方程组[3]。限于篇幅，本书不介绍用微观理论推导约瑟夫森方程的方法。有兴趣的读者可阅读原著[1][3]，亦可参阅蔡建华等人编著的《量子统计的格林函数理论》一书[12]（第六章第六节）。

费曼提出了一种推导和阐述约瑟夫森方程的方法[13]。该方法简明易懂，对于初步了解约瑟夫森效应很有益处，我们在此简单作一介绍。两块超导体以某种弱连接的方式实现弱耦合，从而使得库柏对在两块超导体之间存在一个小的转移几率，这就是出现约瑟夫森效应的基本物理条件。费曼认为，如果超导结中两侧超导体是彼此独立的，可以分别由共同波函数 ψ_1 和 ψ_2 来描写，并且满足薛定谔方程

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial\psi_1}{\partial t}&=\mu_1\psi_1\\ i\hbar\frac{\partial\psi_2}{\partial t}&=\mu_2\psi_2 \end{aligned} \tag{12-10}$$

式中 $\psi_1=\sqrt{\rho_1}\,e^{i\varphi_1}$，$\psi_2=\sqrt{\rho_2}\,e^{i\varphi_2}$，如图 12-7 所示。$\mu_1$ 和 μ_2 分别代表超导体 1 和 2 的库珀对能量。

假若 S-I-S 隧道结的势垒层足够薄，使得两侧超导体实现了弱耦合，这时两侧超导体的宏观共同波函数就不是完全独立的了。ψ_1 和 ψ_2 应满足下列方程组

$$\begin{cases} i\hbar\dfrac{\partial\psi_1}{\partial t} = \mu_1\psi_1 + K\psi_2 & (12\text{-}11) \\ i\hbar\dfrac{\partial\psi_2}{\partial t} = \mu_2\psi_2 + K\psi_1 & (12\text{-}12) \end{cases}$$

式中K为耦合系数，表征两侧超导体弱耦合的程度。

将 $\psi_1 = \sqrt{\rho_1}e^{i\varphi_1}$、$\psi_2 = \sqrt{\rho_2}e^{i\varphi_2}$ 代入(12-11)和(12-12)，分别对两式取其实部和虚部相等，于是得到

$$\frac{\partial\rho_1}{\partial t} = \frac{2K}{\hbar}\sqrt{\rho_1\rho_2}\sin(\varphi_2 - \varphi_1) \tag{12-13}$$

$$\frac{\partial\rho_2}{\partial t} = -\frac{2K}{\hbar}\sqrt{\rho_1\rho_2}\sin(\varphi_2 - \varphi_1) \tag{12-14}$$

$$\frac{\partial\varphi_1}{\partial t} = -\frac{\mu_1}{\hbar} - \frac{K}{\hbar}\sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}\cos(\varphi_2 - \varphi_1) \tag{12-15}$$

$$\frac{\partial\varphi_2}{\partial t} = -\frac{\mu_2}{\hbar} - \frac{K}{\hbar}\sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}}\cos(\varphi_2 - \varphi_1) \tag{12-16}$$

由(12-13)和(12-14)，可得到

$$\frac{\partial\rho_1}{\partial t} = -\frac{\partial\rho_2}{\partial t} \tag{12-17}$$

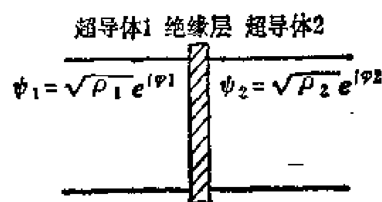


图 12-7　隧道结两侧超导体的宏观量子波函数示意图

乍一看，如果 ρ_1 和 ρ_2 为常数，(12-17)式必然为零。然而不尽然。上述方程并未把外电路包括进来。如果把图 12-7 所示的超导结用一外部直流电源联接起来，(12-17)表示出右侧电子对密度的减少刚好等于左侧电子对密度的增加，即通过势垒存在可不为零的电流密度

$$j = 2e\frac{\partial\rho_1}{\partial t} = \frac{4eK}{\hbar}\sqrt{\rho_1\rho_2}\sin(\varphi_2 - \varphi_1) \tag{12-18}$$

引入位相差

$$\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$$

并令

$$j_C = \frac{4eK}{\hbar}\sqrt{\rho_1\rho_2}$$

于是得到

$$j = j_C\sin\varphi \tag{12-19}$$

这就是约瑟夫森第一方程(12-1)，又称作电流-位相方程。

假设图 12-7 所示超导结左、右两侧为相同的超导体，即对称情况，则 $\rho_1 = \rho_2$，由(12-15)和(12-16)得到

$$\frac{\partial(\varphi_2 - \varphi_1)}{\partial t} = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\hbar}$$

式中

$$\mu_1 - \mu_2 = qV = 2eV$$

$q=2e$，是电子对的电荷，于是得到

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t}=\frac{2eV}{\hbar} \tag{12-20}$$

这刚好就是约瑟夫森第二方程(12-2)。

如果 $V=0$，由(12-20)式可得到

$$\varphi=\varphi_0$$

φ_0 为可不等于零的常数，于是将 φ_0 代入(12-19)式，得到

$$j=j_C\sin\varphi_0$$

该式表明，φ_0 由 0 变至 $\pi/2$，j 可由 0 变为 j_C。$V=0$ 时，弱连接超导体之间可以存在零压超流，j_C 为其最大临界电流密度，j_C 取值范围在 1A/cm^2 至 10^4A/cm^2，比单块超导体的临界电流密度低 10^2 至 10^6 倍。

当 $V\neq 0$ 时，我们先看一下 V 为某一常数 V_0 的情况，这时

$$\varphi=\frac{2e}{\hbar}V_0t+\varphi_0 \tag{12-21}$$

代入(12-19)式，得到

$$j=j_C\sin\left(\frac{2e}{\hbar}V_0t+\varphi_0\right) \tag{12-22}$$

该式表明，当 $V=V_0\neq 0$ 时，结中存在交变超流，其频率为

$$\omega_0=\frac{2e}{\hbar}V_0 \tag{12-23}$$

当 $V=V(t)\neq 0$ 时，

$$\varphi(t)=\varphi_0+\frac{2e}{\hbar}\int V(t)dt \tag{12-24}$$

这里，我们对 $V(t)$ 作一简单假定

$$V(t)=V_0+v\cos\omega t \tag{12-25}$$

即在直流偏置电压 V_0 上再附加一个高频电压，该高频电压的振幅 v 很小，满足 $v/V_0\ll 1$。代(12-25)入(12-24)式，得到

$$\varphi(t)=\varphi_0+\omega_0t+\frac{2e}{\hbar}\frac{v}{\omega}\sin\omega t \tag{12-26}$$

将(12-26)代入(12-19)式，并利用近似公式

$$\sin(x+\Delta x)\simeq\sin x+\Delta x\cos x(\Delta x\ll 1)$$

我们得到

$$J=J_C\left[\sin(\omega_0t+\varphi_0)+\frac{2e}{\hbar}\frac{v}{\omega}\sin\omega t\cos(\omega_0t+\varphi_0)\right] \tag{12-27}$$

该式第一项对时间的平均值为零。对于第二项，当

$$\omega=\frac{2e}{\hbar}V_0=\omega_0$$

时，可能在

$$V_n=\frac{n\hbar}{2e}\omega$$

处，出现微波感应台阶，即夏皮罗台阶。

费曼在联立方程组(12-11)和(12-12)中引入耦合系数 K，恰到好处地阐明了约瑟夫森效应的物理条件。当两块超导体之间的势垒很厚时，两侧超导体的宏观量子波函数彼此独立而不发生任何关联，即不存在任何耦合作用，$K=0$，方程组(12-11)和(12-12)简化为方程(12-10)。当势垒层变薄时，K值增大，从而 j_C 增大；当势垒厚度趋于零时，两块超导体变成了一块。当然也就不会出现约瑟夫森效应了。只有当两块超导体之间实现了弱耦合，才会出现约瑟夫森效应。

隧道势垒是两块超导体之间实现弱耦合的典型方式，也是最重要的方式，但不是唯一方式。在约瑟夫森效应首先在 S-I-S 隧道结中得到实验证实之后，从实验上发现了种类繁多的使两块超导体实现弱耦合的弱连接方式，其中主要两种是超导微桥和点接触。在本章最后一节中将简要地介绍各种不同类型的约瑟夫森器件。

约瑟夫森根据微观理论，预言在结电压V为不等于 0 的常数时，结中总电流包括三项：

$$j=j_C(V)\sin\varphi+\{\sigma_0(V)+\sigma_1(V)\cos\varphi\}V \qquad (12\text{-}28)$$

式中第一项为约瑟夫森超流，后两项为准粒子隧道电流。其中 $\sigma_0(V)\cdot V$ 就是上一章所讲的与位相差φ无关的准粒子隧道电流。最后一项则是与位相差φ相关的准粒子隧道电流。不少学者对(12-28)式中的第三项进行了理论和实验研究，把它称作所谓"$\cos\varphi$ 项"问题。迄今为止，这仍然是一个未研究清楚的问题。

第二节　约瑟夫森临界电流对温度和磁场的依赖关系

对流过结区的约瑟夫森电流密度作积分而得到的约瑟夫森临界电流 I_C，是约瑟夫森器件最重要的物理参量。本节侧重于描述约瑟夫森临界电流 I_C 对温度和磁场的依赖关系。

一、约瑟夫森临界电流对温度的依赖关系

阿贝高卡 (Ambegaokar) 和巴拉托夫 (Baratoff) 根据超导微观理论推导出约瑟夫森临界电流对温度的依赖关系为[14]：

$$I_C(T)=\frac{2\hbar\Delta_L\Delta_R}{\pi eR_N}P\int_0^{\infty}\frac{d\varepsilon_1}{E_1}\int_0^{\infty}\frac{d\varepsilon_2}{E_2}\left[\frac{1}{E_1+E_2}+\frac{2E_2f(E_2)}{E_1^2-E_2^2}-\frac{2E_1f(E_1)}{E_1^2-E_2^2}\right] \qquad (12\text{-}29)$$

式中

$$E_1^2=\varepsilon_1^2+\Delta_L^2;\quad E_2^2=\varepsilon_2^2+\Delta_R^2$$

Δ_L 和 Δ_R 分别代表约瑟夫森隧道结左右两侧超导体的能隙，P 表示取积分的主要部分。$f(E)$ 为费米函数。

我们首先来考虑 $T=0$ 的情况。当 $T=0$ 时，若 $E>0$，则 $f(E)=0$。于是(12-29)式变为

$$I_C(0)=\frac{2\hbar\Delta_L\Delta_R}{\pi eR_N}\int_0^{+\infty}\frac{d\varepsilon_1}{E_1}\int_0^{+\infty}\frac{d\varepsilon_2}{E_2}\frac{1}{E_1+E_2} \qquad (12\text{-}30)$$

作变量代换，可推导出

$$I_C(0)=\frac{2\hbar}{eR_N}\frac{\Delta_L\Delta_R}{\Delta_L+\Delta_R}K\left(\frac{|\Delta_R-\Delta_L|}{\Delta_R+\Delta_L}\right) \qquad (12\text{-}31)$$

式中 $K(x)$ 为第一类完全椭圆积分。假若 $\Delta_L \simeq \Delta_R$（两者相差小于 2～3 倍），利用 $x \to 0$ 时 $K(x)$ 的渐近表达式 $K(x) \simeq \pi/2$，(12-31) 式变为

$$I_C(0) \simeq \frac{\pi\hbar}{eR_N} \frac{\Delta_L\Delta_R}{\Delta_L + \Delta_R} \tag{12-32}$$

对于对称结情况，$\Delta_L = \Delta_R = \Delta$，(12-31)式变为精确表达式

$$I_C(0) = \frac{\pi}{2} \frac{\hbar\Delta}{eR_N} \tag{12-33}$$

这个简明的表达式对于实际应用是很重要的。从 S-I-S 隧道结的单粒子隧道 I-V 特性曲线上可以预计约瑟夫森临界电流 I_C 的数值，如图 12-8 所示。通过原点作一条直线与 S-I-S 结的 I-V 曲线线性部分相切(或者将其线性区延长通过原点)，在该直线上与电压 $V = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\hbar\Delta}{e}$ 所对应的电流即为 I_C 值。

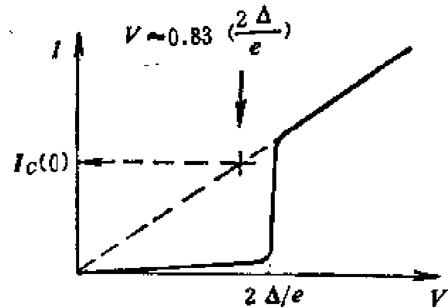


图 12-8　根据 I-V 特性曲线来预测约瑟夫森临界电流 I_C 值的方法

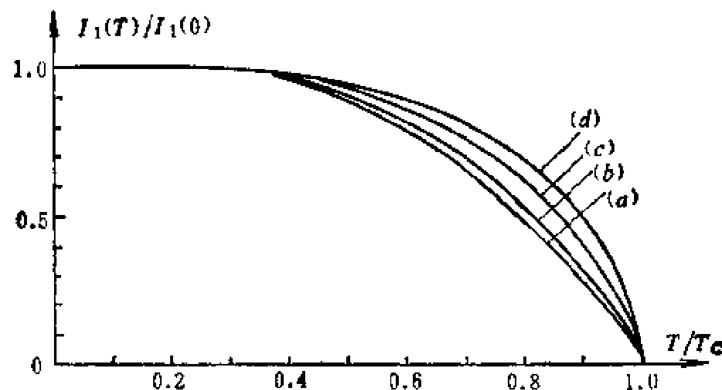
当 $T \neq 0$ 时，对于对称结情况（即 $\Delta_L(T) = \Delta_R(T) = \Delta(T)$），可以证明[14]：

$$I_C(T) = \frac{\pi}{2} \frac{\Delta(T)}{R_N} \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{2kT}\right) \tag{12-34}$$

对于 $T \neq 0$、$\Delta_L(T) \neq \Delta_R(T)$ 的普遍情况，我们有

$$\frac{I_C(T)}{I_C(0)} = \frac{2\pi t_L T_{CL} d_L(t_L) d_R(t_R)}{\frac{2\Delta_L(0)\Delta_R(0)}{\Delta_L(0)+\Delta_R(0)} K\left(\frac{|\Delta_L - \Delta_R|}{\Delta_L + \Delta_R}\right)} \times \sum_{l=0,1,2\cdots} \left\{ \prod_{i=1}^{2} \frac{(2l+1)^2\pi^2 t_i^2}{(\Delta_i(0)/T_{Ci})^2} + d_i^2(t_i) \right\}^{-1/2} \tag{12-35}$$

式中 $d_i = \Delta_i(T)/\Delta_i(0)$ 为约化能隙，$t_i = T/T_{Ci}$ 为约化温度，T_{Ci} 为临界温度，脚标 i 可有两种取值：$i = 1 = L$；$i = 2 = R$。图 12-9 为根据(12-35)式得出的理论计算结果。鲍尔塞莫(Balsamo) 等人[15]在 Sn-SnO$_x$-Sn 和 Sn-SnO$_x$-Pb 样品上得到的实验结果与理论曲线符合得很好。



(a) $\Delta_1/\Delta_2 = 1.00, T_{C_1}/T_{C_2} = 1.00$；(b) $\Delta_1/\Delta_2 = 0.95, T_{C_1}/T_{C_2} = 0.91$；(c) $\Delta_1/\Delta_2 = 0.83$, $T_{C_1}/T_{C_2} = 0.81$；(d) $\Delta_1/\Delta_2 = 0.43, T_{C_1}/T_{C_2} = 0.41$，$\Delta_1$、$\Delta_2$ 和 T_{C_1}、T_{C_2} 分别为左右侧电极的能隙和临界温度

图 12-9　约瑟夫森临界电流对温度的依赖关系(理论计算结果)

阿贝高卡和巴拉托夫是根据 BCS 理论得出的上述结果。对于以具有明显强耦合效应的超导材料作为结电极的情况，就必须引入复数形式的能量相关能隙（参见图 11-34）。富尔顿（Fulton）和麦克坎伯（McCumber）[16]根据强耦合超导体的理论，推导出约瑟夫森临界电流对温度的依赖关系为

$$I_C(T) = \frac{\pi}{2}\frac{\hbar\Delta_0}{eR_N}\left[\frac{\tanh(\Delta_0/2kT)}{1-\Delta_1'(\Delta_0)}\right] - \frac{\hbar}{eR_N}\int_{\Delta_0^+}^{+\infty} d\omega \tanh\frac{\omega}{2kT}\, I_m\left[\frac{\Delta^2(\omega)}{\omega^2-\Delta^2(\omega)}\right] \tag{12-36}$$

式中

$$\Delta_1(\omega) = Re[\Delta(\omega)]$$

$$\Delta_1'(\omega) = \frac{d\Delta_1(\omega)}{d\omega}$$

Δ_0 是 $\Delta_1(\omega)=\omega$ 时的 ω 值。该式仅适用于对称结情况。由 Pb-PbO$_x$-Pb 结样品得到的实验结果与(12-36)式符合得很好，与(12-34)式则明显偏离。

二、约瑟夫森穿透深度 λ_J

在约瑟夫森方程组中，有两个物理参量 d 和 λ_J，它们也是比较重要的结参量，需要阐明其物理意义。

由(12-6)式

$$d = \lambda_1 + \lambda_2 + l$$

d 的物理意义是很清楚的，它表示磁场在势垒附近的有效穿透深度。由于势垒厚度 l 往往比较小，故 d 主要决定于伦敦穿透深度。

由(12-8)式

$$\lambda_J = \left(\frac{\hbar c^2}{8\pi e d J_C}\right)^{1/2}$$

λ_J 不仅与 d 有关，而且与通过势垒区的约瑟夫森临界电流密度 J_C 有关。

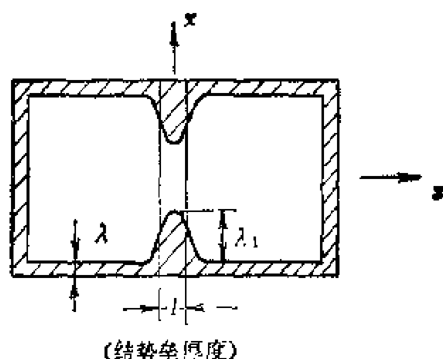


图 12-10 约瑟夫森穿透深度 λ_J 的示意图

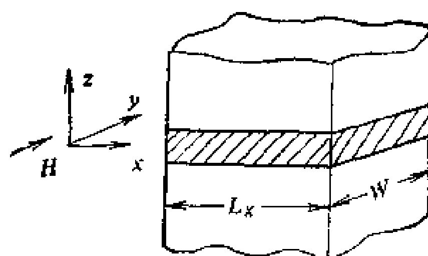


图 12-11 在磁场中的约瑟夫森隧道结

我们考虑稳态情况。(12-4)式变为

$$\nabla^2\varphi = \frac{1}{\lambda_J^2}\sin\varphi \tag{12-37}$$

按照图 12-11 中的坐标系，假定 φ 只依赖于 x 方向，在 y 方向 φ 不变，则(12-37)式变为

$$\frac{d^2}{dx^2}\varphi = \frac{1}{\lambda_J^2}\sin\varphi \tag{12-38}$$

假定φ值很小,则有 $\sin\varphi \sim \varphi$,于是上式变为线性方程

$$\frac{d^2}{dx^2}\varphi = \frac{1}{\lambda_J^2}\varphi \tag{12-39}$$

它具有下述形式的解

$$\varphi(x) = \varphi_0 e^{-x/\lambda_J} \tag{12-40}$$

当 $x = \lambda_J$ 时,

$$\varphi(\lambda_J) = \varphi_0/e \tag{12-41}$$

这就是说,距结边缘 λ_J 处 $\varphi(\lambda_J)$ 衰减到 $x = 0$ 处 φ_0 值的 $1/e$。λ_J 给出了结中 $\varphi(x)$,亦即结中电流密度 $j(x)$ 的空间分布不均匀性的一种量度标准。当结区尺寸 $L_x \ll \lambda_J$ 时,结中电流密度分布是均匀的,我们称之为“小结”。当结区尺寸 $L_x \gg \lambda_J$ 时,电流密度集中在结的边缘,分布是不均匀的,称之为“大结”。

我们再来考虑处于外磁场中的约瑟夫森隧道结。假定该结为半无限大约瑟夫森隧道结,处于 $x > 0$ 的半空间。此时,线性方程(12-39)

$$\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) = \frac{1}{\lambda_J^2}\varphi(x)$$

的边条件为

$$h(0) = H \tag{12-42}$$

利用(12-3)式,该边条件可写成

$$\frac{d\varphi(x)}{dx} = \frac{2edH}{\hbar c} \tag{12-43}$$

于是得到解

$$\varphi(x) = -\frac{2ed\lambda_J H}{\hbar c} e^{-x/\lambda_J} \tag{12-44}$$

因此

$$h(x) = He^{-x/\lambda_J} \tag{12-45}$$

该式表明,λ_J 又表示存在外磁场时该外磁场沿着结势垒平面向内部的穿透深度。当结尺寸 $L_x \ll \lambda_J$ 时,外磁场在整个势垒区内均匀穿透,称这种结为“小结”。当结尺寸 $L_x \gg \lambda_J$ 时,外磁场只能向结势垒区内穿透约 λ_J 深度(在 λ_J 处外磁场衰减到 H/e),外磁场只能存在于结边缘 λ_J 长度的范围,结势垒区内的磁场分布是不均匀的,称这种结为“大结”。

约瑟夫森穿透深度 λ_J 总是大于伦敦穿透深度 λ。当温度 $T < 0.5T_c$ 时,超导材料的伦敦穿透深度通常为几百埃。而此时由该超导材料作为结电极构成的约瑟夫森隧道结其约瑟夫森穿透深度 λ_J 为数万埃。例如,$j_c = 5\text{A/cm}^2$ 的 Nb-NbO$_x$-Pb 隧道结在 4.2K 时,$d \simeq \lambda_{Nb} + \lambda_{Pb} = 1400\,\text{Å}$,而 $\lambda_J = 0.2\text{mm}$。

由(12-8)式可以看出,λ_J 与隧道结的电极材料、制结工艺及实验温度密切相关。在电极材料和实验温度选定之后,λ_J 则对制结工艺条件很敏感,因为根据势垒材料、制作方法、制作条件之不同,j_c 可以变化 4 个数量级($1 \times 10^0\text{A/cm}^2 \sim 1 \times 10^4\text{A/cm}^2$),从而导致 λ_J 变化两个数量级。约瑟夫森隧道结的势垒区具有弱的超导性,j_c 则直接反映了该势垒区弱超导性的

强弱程度，从而影响约瑟夫森穿透深度 λ_J 的大小。因而，同一种隧道结、具有相同的结尺寸并且工作于相同的实验温度，它既可能是"小结"，又可能是"大结"，主要由 L_x 与 λ_J 的比值来确定。超导隧道结的 d 和 j_C 都是温度的函数，因而 λ_J 也是与温度相关的物理量。同一个约瑟夫森结，在某一温度下为"大结"，而在另一个温度下可能变为"小结"。

三、约瑟夫森电流的宏观量子衍射现象

我们现在来讨论约瑟夫森隧道结("小结")在外磁场中的行为。选取如图 12-12 所示的坐标系。当外磁场为零时，根据小结条件 ($L_x \ll \lambda_J$)，$\varphi(x)$ 在结区内的空间分布是均匀的，因而该结具有均匀的电流密度分布。

当外磁场不为零时，我们来讨论一下位相差 $\varphi(x)$ 对外加磁场的依赖关系，即约瑟夫森方程(12-3)。在超导体中两点(坐标为 x 和 $x+dx$)之间的规范不变位相差由下式决定：

$$\Delta\varphi_{L,R} = \frac{2e}{\hbar c}\left(\frac{mc}{2e^2\rho}\,\boldsymbol{J}_s + \boldsymbol{A}\right)$$

式中 $\boldsymbol{J}_s$ 为大块超导体中超导电流密度，$\boldsymbol{A}$ 为矢量势，满足 $\nabla\times\boldsymbol{A} = \boldsymbol{H}$。上式分别在超导结的两侧超导体(左侧 L 和右侧 R)中成立。按图 12-13 所示积分路径求线积分，得到

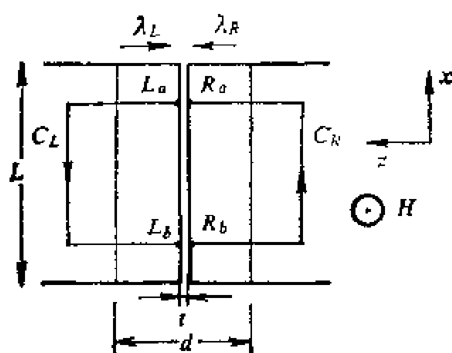


图 12-12　推导约瑟夫森方程(12-3)所选取的坐标系和积分回路

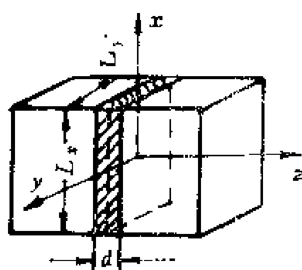


图 12-13　推导 $I_{max}(H)-H$ 关系曲线时所选取的坐标系

$$\varphi_{Ra}(x) - \varphi_{Rb}(x+dx) = \frac{2e}{\hbar c}\int_{C_R}\left(\boldsymbol{A} + \frac{mc}{2e^2\rho}\,\boldsymbol{J}_s\right)\cdot d\boldsymbol{l}$$

$$\varphi_{Rb}(x+dx) - \varphi_{Lb}(x) = \frac{2e}{\hbar c}\int_{C_L}\left(\boldsymbol{A} + \frac{mc}{2e^2\rho}\,\boldsymbol{J}_s\right)\cdot d\boldsymbol{l}$$

假定超导膜厚度远大于伦敦穿透深度，我们把积分路径选到远离势垒区的超导体内部，使得在大部分积分路径上(伦敦穿透深度区除外) $\boldsymbol{J}_s$ 为零，而在伦敦穿透区内选择积分路径与 $\boldsymbol{J}_s$ 垂直。这样一来，积分中 $\boldsymbol{J}_s\cdot d\boldsymbol{l}$ 项的贡献就消除了，于是我们得到

$$\begin{aligned}\varphi(x+dx) - \varphi(x) &= [\varphi_{Lb}(x+dx) - \varphi_{Rb}(x+dx)] \\ &\quad - [\varphi_{La}(x) - \varphi_{Ra}(x)] = \frac{2e}{\hbar c}\left[\int_{C_L}\boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{l} + \int_{C_R}\boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{l}\right]\end{aligned}$$

我们将势垒厚度 t 忽略不计，即可得到

$$\varphi(x+dx) - \varphi(x) = \frac{2e}{\hbar c}\oint \boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{l}$$

将该式右侧的线积分换成面积分

$$\oint \boldsymbol{A} \cdot d\boldsymbol{l} = \iint_{\Gamma_S} (\nabla \times \boldsymbol{A}) \cdot d\sigma = \iint_{\Gamma_S} \boldsymbol{H} \cdot d\boldsymbol{\sigma}$$

该式右侧为外磁场在面积元

$$d\sigma = (\lambda_L + \lambda_R + t) \cdot dx$$

内的磁通量，即

$$\iint_{\Gamma_S} \boldsymbol{H} \cdot d\sigma = (\lambda_L + \lambda_R + t) H_y dx$$

于是得到

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{2ed}{\hbar c} H_y \tag{12-46}$$

若取外磁场在 x 方向，同理可得到

$$\frac{d\varphi}{dy} = -\frac{2ed}{\hbar c} H_x \tag{12-47}$$

联合(12-46)和(12-47)两式，我们得到

$$\nabla\varphi = \frac{2ed}{\hbar c} \boldsymbol{H} \times \boldsymbol{n} \tag{12-48}$$

该式适用于 $\boldsymbol{H}$ 为任意取向的普遍情况，即约瑟夫森方程(12-3)。

约瑟夫森方程(12-3)表明，外磁场的存在，将导致位相差 φ 的空间调制，从而导致约瑟夫森电流密度的空间调制，不同处的约瑟夫森电流彼此是位相相关的。现在我们来考虑图 12-14 所示的小结在外磁场 H_y 中的行为。利用(12-3)式，我们有

$$\frac{d\varphi(x)}{dx} = \frac{2ed}{\hbar c} H_y$$

将其积分，得到

$$\varphi(x) = \frac{2ed}{\hbar c} H_y x + \varphi_0 \tag{12-49}$$

将其代入(12-1)式，得到

$$j_s = j_C \sin\left(\frac{2ed}{\hbar c} H_y x + \varphi_0\right) \tag{12-50}$$

按图 12-13 所示的坐标选取方法，流过结平面的总电流为对整个结势垒区平面求积分

$$\begin{aligned} I(H) &= \int_{-L_y/2}^{L_y/2} \int_{-L_x/2}^{L_x/2} j_s dx dy \\ &= \int_{-L_y/2}^{L_y/2} \int_{-L_x/2}^{L_x/2} j_C \sin\left(\frac{2ed}{\hbar c} H_y x + \varphi_0\right) dx dy \\ &= j_C L_y L_x \frac{\sin \dfrac{edL_x H_y}{\hbar c}}{\dfrac{edL_x H_y}{\hbar c}} \sin\varphi_0 = I_C(0) \frac{\sin\left(\dfrac{\pi\Phi_J}{\Phi_0}\right)}{\dfrac{\pi\Phi_J}{\Phi_0}} \sin\varphi_0 \end{aligned} \tag{12-51}$$

式中

$$\Phi_0 = \frac{hc}{2e} = \frac{\pi\hbar c}{e}$$

$$\Phi_J = dL_x H_y$$

Φ_0 为磁通量子，Φ_J 为磁场 H_y 在结区 dL_x 面积内产生的结磁通量。选取 $\sin\varphi_1 = 1$，$I(H)$ 达最大值 $I_{max}(H)$，(12-51) 式变为

$$I_{max}(H) = I_C(0)\left|\frac{\sin\frac{\pi\Phi_J}{\Phi_0}}{\frac{\pi\Phi_J}{\Phi_0}}\right| \tag{12-52}$$

或者写成

$$I_{max}(H_y) = I_C(0)\left|\frac{\sin\frac{\pi H_y}{H_0}}{\frac{\pi H_y}{H_0}}\right| \tag{12-53}$$

式中

$$H_0 = \frac{\Phi_0}{dL_x} \tag{12-54}$$

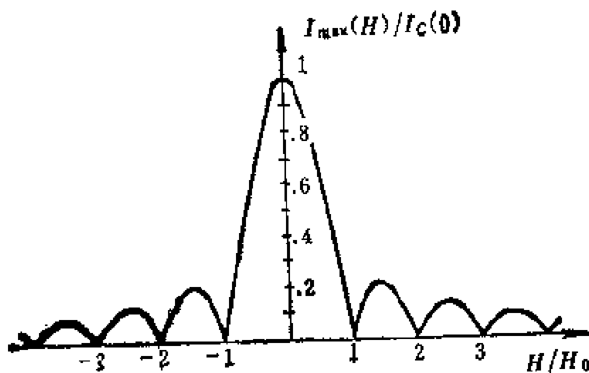


图 12-14　$I_{max}(H)/I_C(0) - H/H_0$ 关系曲线

(12-52)和(12-53)这两个表达式不仅在形式上与物理光学中的单缝衍射(夫琅和费衍射)相似,而且物理内容上亦有某些相似之处。物理光学中的夫琅和费衍射是由于光源的相干性，而约瑟夫森结中不同处的电流密度亦是位相相干的。这是约瑟夫森电流的一种衍射现象,它是一种宏观量子衍射现象。(12-52)式的理论关系曲线如图 12-14 所示。H_0 为其周期。在小结条件下，实验与理论符合得相当好。

四、大结的 $I(H) - H$ 关系曲线

在大结情况下 ($L \gg \lambda_J$)，必须考虑两个影响 $I(H) - H$ 关系曲线的主要因素：自场效

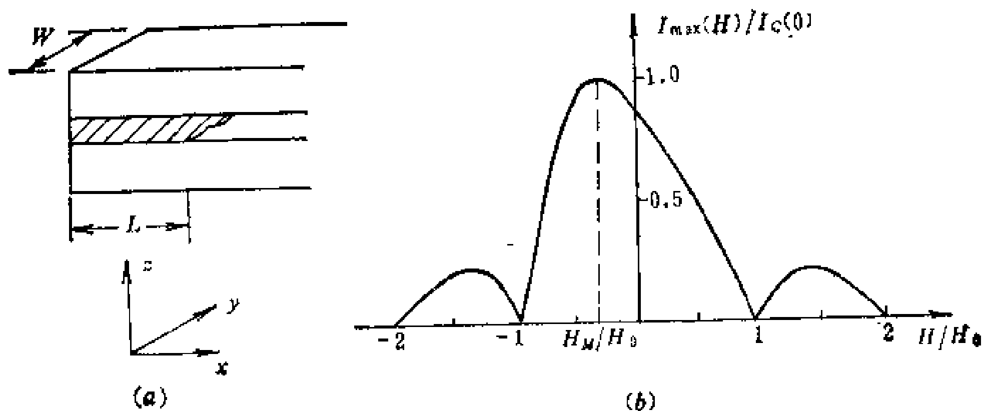


图 12-15　(a) 具有自场效应的隧道结示意图；(b) 具有自场效应的 $I_{max}(L) - H$ 关系曲线

应及电流密度分布的不均匀性。

所谓自场效应，是指流过结区的约瑟夫森电流本身亦产生磁场，从而使 $I(H)-H$ 曲线偏离忽略自场影响的理想情况。自场效应与结的具体构型有密切的关系。在如图 12-15(*a*) 所示的构型中，当 $L/\lambda_J=2$ 时，$I_{max}(H)-H$ 曲线如图 12-15(*b*) 所示。主极大值不是在 $H_e=0$ 处，而是在 $H_e=H_m$ 处。

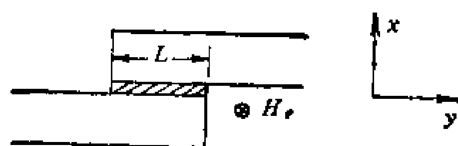
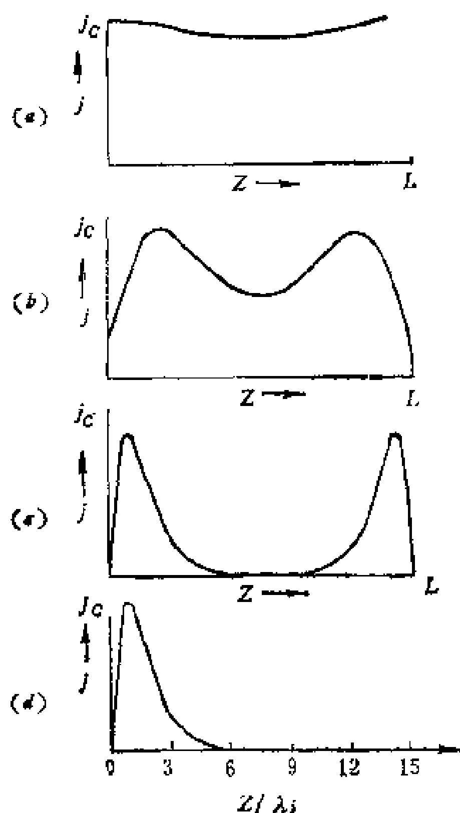


图 12-16　对称顺排式隧道结

电流密度分布的不均匀性可以严重地影响 $I_{max}(H)-H$ 关系曲线的形状。在 $H_e=0$ 情况下，如图 12-16 所示的对称顺排式隧道结当总电流 I 达到极大值时，结中约瑟夫森电流密度分布如图 12-17 所示[17]。在大结情况 ($L\gg\lambda_J$)，结中的电流密度分布在结边缘附近，与超导膜中表面迈斯纳电流的分布有些类似。



(*a*) $L=2\lambda_J$; (*b*) $L=5\lambda_J$; (*c*) $L=15\lambda_J$; (*d*) $L=\infty$

图 12-17　结中的约瑟夫森电流密度 $j(Z)$ 的空间分布。外磁场 $H_e=0$，总电流达到极大值

在大结情况下，最大约瑟夫森电流对外磁场的依赖关系如图 12-18 所示。图中实线为 $L=10\lambda_J$ 时利用雅可比函数计算得出的理论曲线，结为对称顺排结构[18]。图中圆点为 Pb-I-Pb 隧道结的实验结果[19] ($L=8.24\lambda_J$)。我们前面在小结情况下看到的夫琅和费图样几乎完全看不到了：没有接近 0 的 I_{max} 值，各衍射峰加宽并互相重迭。在图 12-18 中，横坐标以 H_{eO} 为单位，H_{eO} 定义为

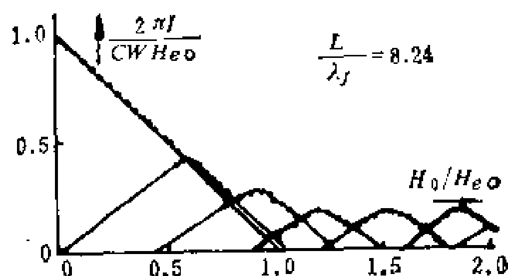


图 12-18　大结的最大约瑟夫森电流对外磁场的依赖关系

$$H_{eO}=\frac{\Phi_0}{\pi d\lambda_J}$$

对于大结情况下 $I_{max}(H)-H_e$ 关系曲线的详细介绍，请读者参阅文献[19]。

第三节　隧道结的谐振模式

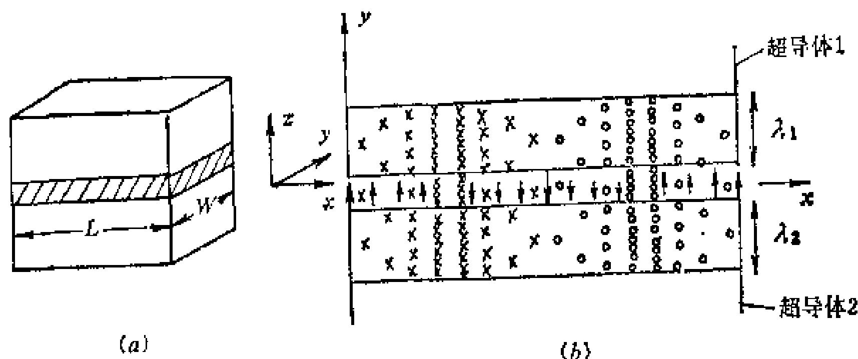
超导隧道结是由两层超导膜中间夹有一层绝缘势垒构成的，它与微带传输线或微带谐振

型的结构相类似。隧道结可与外加微波耦合，亦可向外辐射电磁波，电磁波可在隧道结内传播，并可形成驻波。当超导隧道结的偏置电压不为零时，结中可存在交变约瑟夫森超流并与隧道结传输线、谐振腔相互作用。研究和了解超导隧道结的高频性质，对于约瑟夫森隧道结高频应用是很重要的。

一、超导隧道结中的电磁波速度 $\bar{c}$

在本章第一节中介绍约瑟夫森方程组时，曾引入一个结参量 $\bar{c}$，我们在这里讨论一下它的物理意义。

超导隧道结的结构如图 12-20(a)所示。选取坐标轴 x 为结长度方向，z 轴与结平面垂直。假设电场在 z 方向，并且被限制在度厚为 l 的绝缘势垒层之内。磁场沿着 y 轴方向，存在于有效穿透区 $d=\lambda_1+\lambda_2+l$ 之内。磁场的这种分布构型是超导隧道结中电磁波速低于真空中电磁波速度或非超导微带传输线中电磁波速度的根本原因。假定电场和磁场在 y 方向是



(a) 隧道结的坐标选取示意图；　(b) 在结区的磁场分布

图 12-19

均匀的。在此条件下，麦克斯韦方程组简化成

$$
\begin{cases}
\dfrac{\partial}{\partial x}E_z(x,t)=-\dfrac{1}{c}\dfrac{\partial}{\partial t}H_y(z,x,t) & (12\text{-}55)\\[2ex]
-\dfrac{\partial}{\partial x}H_y(z,x,t)=\dfrac{\varepsilon_r}{c}\dfrac{\partial}{\partial t}E_z(x,t) & \\[2ex]
+\dfrac{4\pi}{c}J_z(x,t) & (12\text{-}56)\\[2ex]
\dfrac{\partial}{\partial z}H_y(z,x,t)=\dfrac{4\pi}{c}J_x(x,t) & (12\text{-}57)
\end{cases}
$$

通过计算，可以得到

$$
\begin{cases}
\dfrac{\partial V(x,t)}{\partial x}=-\dfrac{4\pi}{c^2}\dfrac{d}{W}\dfrac{\partial I(x,t)}{\partial t} & (12\text{-}58)\\[2ex]
\dfrac{\partial I(x,t)}{\partial x}=-\dfrac{\varepsilon_r}{4\pi l}W\dfrac{\partial V(x,t)}{\partial t}-WJ_z(x,t) & (12\text{-}59)
\end{cases}
$$

这两个方程可以看作是无损耗传输线的电流-电压关系式。式中 $V(x,t)=lE(x,t)$ 为结两端的电压。单位长度上的结电容和结电感分别为

$$C' = \frac{\varepsilon_r W}{4\pi l} \tag{12-60}$$

$$L' = \frac{4\pi}{c^2}\frac{d}{W} \tag{12-61}$$

该传输线的波速写作 $\bar{c}$，

$$\bar{c} = \frac{1}{\sqrt{L'C'}} = c\sqrt{\frac{l}{\varepsilon_r d}} \tag{12-62}$$

式中 ε_r 为势垒层的相对介电常数。在表 10-1 中列出了常见隧道结的 $\bar{c}$ 及其它结参量[20]。不同隧道结的 $\bar{c}$ 彼此不同。既使是同一种隧道结，由于制结工艺的不同，l 和 ε_r 亦有差异，因而 $\bar{c}$ 亦彼此不同。一般来说，$\bar{c}$ 取值范围为 $\frac{c}{15}-\frac{c}{30}$。

表 12-1　超导隧道结的部分参量

电极材料	J_C (A/cm^2)	$d=\lambda_1+\lambda_2+l$ (Å)	$\bar{c}/c$	氧化方法
Sn-Sn	0.7—13.9	970	0.058	辉光放电
Pb-Pb	10^{-2}—10^2	860	0.066	热氧化
Nb-Pb	3—5	1400	0.038	热氧化
Nb-Pb	30—320	1300	0.027	射频辉光放电
Nb-Nb	524—1570	1760	0.010	射频辉光放电
PbInAu-PbAu	50—1760	1900	0.036	射频辉光放电

二、隧道结的谐振模式

根据文献[21]的计算，超导隧道结的特性阻抗 Z_J 等于

$$Z_J = \frac{c}{\bar{c}}\left(\frac{l}{W\varepsilon_r}\right)Z_0 \tag{12-63}$$

式中 Z_0 为自由空间波阻抗，其余符号与(12-60)和(12-62)式所规定的含意相同。取约瑟夫森隧道结的下列典型参量值：势垒厚度 $l=20$Å，结宽度 $W=0.2$mm，$\varepsilon_r=3$，$\bar{c}/c=1/20$，代入(12-63)式，得到 $Z_J=7\times10^{-5}Z_0$。Z_J 通常比 Z_0 小 4—5 个数量级。对于 3cm 波导管，其真空波阻抗 $Z_0=377\Omega$，于是约瑟夫森结的特性阻抗 Z_J 只有几十或几百毫欧。这就是说，结的特性阻抗 Z_J 与微波元件的阻抗是严重失配的。结内电磁波传到结的边界处，由于与外界严重失配而反射回来，超导隧道结的两个超导电极所围成的势垒区构成一个开边谐振腔。超导隧道结势垒区内的电磁波传至边界处几乎全部被反射回来，在结内形成驻波。根据一般谐振腔原理，谐振腔具有一系列的本征谐振模式。我们就来简单地讨论一下超导隧道结的本征谐振模式。

我们暂不考虑超导隧道结这个开边谐振腔的损耗问题，并把超导电流自身产生的电磁场忽略不计，约瑟夫森-麦克斯韦方程为

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}-\frac{1}{\bar{c}^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)E_z(x,t)=0 \tag{12-64}$$

在结区端部的电场为波腹。根据波复边条件，仍按图 10-20 的坐标选取方法，则有

$$\left.\frac{\partial E_z}{\partial x}\right|_{x=0}=\left.\frac{\partial E_z}{\partial x}\right|_{x=L}=0 \tag{12-65}$$

于是(12-64)式的傅利叶级数解应为

$$E_z(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}T_n(t)\cos\frac{n\pi x}{L} \tag{12-66}$$

将(12-66)代入(12-64)式，得到

$$\sum_{n=1}^{\infty}\left[\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2T_n(t)+\frac{1}{\bar{c}^2}\frac{\partial^2T_n(t)}{\partial t^2}\right]\cos\frac{n\pi x}{L}=0 \tag{12-67}$$

由该式得出

$$\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2T_n(t)+\frac{1}{\bar{c}^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}T_n(t)=0$$

于是得到解

$$T_n(t)=A_n\cos\frac{n\pi\bar{c}}{L}t+B_n\sin\frac{n\pi\bar{c}}{L}t$$

将该解再代入到(12-66)，就得到

$$E_z(x,t)=\sum_{n=1}^{\infty}\left[A_n\cos\left(\frac{n\pi\bar{c}}{L}t\right)+B_n\sin\left(\frac{n\pi\bar{c}}{L}t\right)\right]\cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \tag{12-68}$$

该式表明，结中可能存在一系列的电磁振荡模式(又称作 Swihart 模)。其本征振荡频率为

$$\omega_n=\frac{n\pi\bar{c}}{L} \tag{12-69}$$

或写成

$$f_n=\frac{n\bar{c}}{2L} \tag{12-70}$$

三、谐振型约瑟夫森隧道结与外加微波的耦合

外加微波耦合到约瑟夫森器件中，可在其 I-V 特性曲线上呈现微波感应台阶(即夏皮罗台阶)。由于约瑟夫森结的特性阻抗远低于微波系统的波阻抗，造成匹配上的困难。因此，如何解决约瑟夫森器件与外加微波的耦合，这是一个很重要的问题。利用约瑟夫森隧道结的本征谐振特性，采用谐振型约瑟夫森隧道结及适当的耦合方式，是解决结与外加微波耦合匹配问题的途径之一。

假定约瑟夫森结的直流偏置电压为 V_0，耦合到结中的微波电压为 $v\cos\omega_r t$，ω_r 为外加微波的频率。于是加到结上的总电压为

$$V(t)=V_0+v\cos\omega_r t \tag{12-71}$$

将 $V(t)$ 代入(12-2)式并积分，得到

$$\varphi(t)=\frac{2eV_0}{\hbar}t+\frac{2ev}{\hbar\omega_r}\sin\omega_r t+\varphi_0 \tag{12-72}$$

该式表明，外加微波对位相差 $\varphi(t)$ 产生调制作用。我们把直流偏置电压 V_0 所决定的频率写作

$$\omega_0=\frac{2eV_0}{\hbar} \tag{12-73}$$

将(12-72)式代入(12-1)式，得到

$$j(t)=j_C\sin\left(\omega_0 t+\frac{2ev}{\hbar\omega_r}\sin\omega_r t+\varphi_0\right)\tag{12-74}$$

利用三角关系式，该式可写成

$$j(t)=j_c[\sin(\omega_0 t+\varphi_0)\cos(a\sin\omega_r t)+\cos(\omega_0 t+\varphi_0)\sin(a\sin\omega_r t)]\tag{12-75}$$

式中

$$a=\frac{2ev}{\hbar\omega_r}\tag{12-76}$$

引入 $\cos(a\sin\omega t)$ 和 $\sin(a\sin\omega t)$ 的傅利叶一贝塞尔展开式:

$$\cos(a\sin\omega t)=J_0(a)=\sum_{m=1}^{\infty}(-1)^m J_{2m}(a)\cos(2m\omega t)$$

$$\sin(a\cos\omega t)=2\sum_{m=0}^{\infty}(-1)^m J_{2m+1}(a)\cos[(2m+1)\omega t]\tag{12-77}$$

式中 $J_m(x)$ 为整阶数第一类贝塞尔函数。于是(12-75)式可写成为

$$j(t)=j_C\Big\{J_0(a)\sin(\omega_0 t+\varphi_0)+2\sum_{m=1}^{\infty}J_{2m}(a)\cos(2m\omega_r t)\sin(\omega_0 t+\varphi_0)$$

$$+2\sum_{m=0}^{\infty}J_{2m+1}(a)\sin[(2m+1)\omega_r t]\cos(\omega_0 t+\varphi_0)\Big\}$$

再利用三角关系式，上式可写成

$$j(t)=j_C\Big\{J_0(a)\sin(\omega_0 t+\varphi_0)+\sum_{n=1}^{\infty}J_n(a)[\sin(n\omega_r+\omega_0)t+\varphi_0]$$

$$+\sum_{n=1}^{\infty}J_n(a)(-1)^n\sin[(n\omega_r-\omega_0)t+\varphi_0]\Big\}\tag{12-78}$$

该式对时间求平均，只有当

$$n\omega_r-\omega_0=0$$

即

$$\omega_0=\frac{2eV_0}{\hbar}=n\omega_r\tag{12-79}$$

时，$j(t)$ 才存在不为零的直流分量

$$\overline{j(t)}=j_{dC}=j_C(-1)^n J_n\left(\frac{2ev}{\hbar\omega_r}\right)\sin\varphi_0\tag{12-80}$$

出现直流分量的结直流偏置电压为

$$V_n=\frac{\hbar n}{2e}\omega_r\tag{12-81}$$

第 n 号台阶的 j_{dc} 最大幅度为

$$|j_{dc}|=j_C\left|J_n\left(\frac{2ev}{\hbar\omega_r}\right)\right|\tag{12-82}$$

当外加直流磁场为零、约瑟夫森结处于小结情况时，对结面积作积分，微波感应台阶的高度 ΔI_n 为

$$\Delta I_n = I_C J_n\left(\frac{2ev}{\hbar\omega_r}\right) \qquad (12\text{-}83)$$

在讨论约瑟夫森结的高频性质时，可把结分为两类：谐振型结和非谐振型结。在一般情况下，小面积隧道结、超导微桥、点接触等约瑟夫森结均属于非谐振型结。尺寸稍大一些的约瑟夫森隧道结，为改善结与微波的匹配，通常做成谐振型隧道结。由(12-70)式，可得到

$$L = \frac{n\bar{c}}{2f_n} = \frac{n}{2}\lambda \qquad (12\text{-}84)$$

式中 $n = 1$ 时，$L = \lambda/2$，为半波长谐振结；$n = 2$ 时 $L = \lambda$，为整波长谐振结。当外加微波的频率刚好等于谐振型隧道结的本征振荡频率时，则外加微波较容易耦合进入结中。

四、自感台阶的产生条件

约瑟夫森电流本身也产生电磁场。由于约瑟夫森电流值较小(一般在 mA 至 μA 量级)，因而所产生的电磁场也比较小，往往可以忽略不计。当约瑟夫森电流的振荡频率与隧道结的本征振荡频率相一致时，即发生共振时，约瑟夫森电流在结中产生的电磁场可以得到加强。约瑟夫森隧道结的本征振荡频率由(12-69)式给出：

$$\omega_n = \frac{n\pi\bar{c}}{L}$$

当结的直流偏置电压V使得约瑟夫森电流的振荡频率 $\omega = \omega_n$，即

$$\omega = \frac{2eV}{\hbar} = \omega_n$$

或写成

$$V = V_n = \frac{n\pi\hbar\bar{c}}{2eL} = \frac{nh\bar{c}}{4eL} \qquad (12\text{-}85)$$

这时就要考虑约瑟夫森电流自场的作用了。(12-85)式是观测自感台阶的谐振频率条件。除此之外，还要考虑磁场条件。在本章第二节中，我们已讨论过外加直流磁场可引起结中约瑟夫森电流密度的空间调制。当外加直流磁场为

$$B = B_n = \frac{n\pi hc}{2edL} = \frac{n\Phi_0}{2dL} \qquad (12\text{-}86)$$

时，例如 $n = 1$ 或 $n = 2$ 时，

$$B_1 = \frac{\Phi_0}{2dL};\ \ B_2 = \frac{\Phi_0}{dL}$$

结中电流密度的空间分布为半波长 ($n = 1$)、整波长($n = 2$)或半波长的 n 倍。它刚好能保证结两端的电流密度为极小值，即在结两端电磁波的磁场为波节而电场为波腹。只有这样，才最有利于导致约瑟夫森电流对隧道结谐振腔的电磁激发。在约瑟夫森隧道结的直流偏置电压V和外加直流磁场 B 分别满足(12-85)和(12-86)式的条件下，约瑟夫森电流与隧道结谐振腔发生共振，交变约瑟夫森电流所产生的电磁场得到加强，能量则由直流偏置电源来提供。该约瑟夫森电流产生的电磁场当然也要与约瑟夫森电流自身产生位相调制作用，使得直流 I-V 特性曲线上出现电流阶跃，即自感台阶(菲斯科台阶)，如图 12-5 所示。

在上面的讨论中，我们只考虑了当 $V \neq 0$ 时结中存在交变约瑟夫森电流，而忽略掉了准粒

子隧道电流。事实上，流过结的电流密度应为约瑟夫森电流密度 j_J 与准粒子电流密度 j_q 之和

$$j = j_J + j_q \tag{12-87}$$

其中

$$j_J = j_C \sin\varphi$$

$$j_q = \sigma_0(V)V$$

$\sigma_0(V)$ 为单位面积结电导，$R(V)$为单位面积隧道电阻，它与电压V有关，是非线性的。我们引入损耗因子 γ

$$\gamma = 1/CR \tag{12-88}$$

式中C为单位面积结电容。准粒子隧道电流会引起损耗。考虑到该损耗项，约瑟夫森-麦克斯韦方程(12-4)变为

$$\nabla^2\varphi - \frac{1}{\bar{c}^2}\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} + \gamma\frac{\partial\varphi}{\partial t}\right) = \frac{1}{\lambda_J^2}\sin\varphi \tag{12-89}$$

隧道结开边谐振腔既存在损耗项，就也要用品质因数 Q_n 来描述其损耗特性，

$$Q_n = \omega_n/\gamma = \omega_n CR \tag{12-90}$$

式中 n 为隧道结本征谐振模式的标号，参见(12-69)式。

图 12-4 中由各标号台阶所对应的电压 V_n，可求出隧道结的本征振荡频率

$$\omega_n = \frac{2eV_n}{\hbar}$$

结内的电磁波速度

$$\bar{c} = \frac{2eLV_n}{n\pi\hbar}$$

图 12-4 中只观测到前几个($n \leqslant 4$)自感台阶，这是由于约瑟夫森电流产生的电磁场比较微弱，难以激发高标号的台阶。另一方面，n 增大，结内的波数增大，结的不均匀性所起的作用要超过边界的作用，因而高标号谐振模式难以激发。

五、无限长结中的共振峰

当结为无限长时，超导隧道结的边界反射不予考虑，因而只存在行波解，结中电磁场不会出现驻波。这种情况下的解亦适用于结并非无限长、结势垒存在不均匀性的情况。

当约瑟夫森隧道结的直流偏置电压为 V_0、外加直流磁场为 H_e 时，假定结长度L沿 x 方向，H_e 沿 y 方向，如图 12-19 所示，则约瑟夫森方程(12-1)可写成

$$\begin{aligned} j &= j_c \sin\varphi(x,t) \\ &= j_c \sin(\omega_0 t - kx + \varphi_0) \end{aligned} \tag{12-91}$$

式中

$$\omega_0 = \frac{2e}{\hbar}V_0$$

$$k = \frac{2ed}{\hbar c}H_e = \frac{2\pi d}{\Phi_0}H_e \tag{12-92}$$

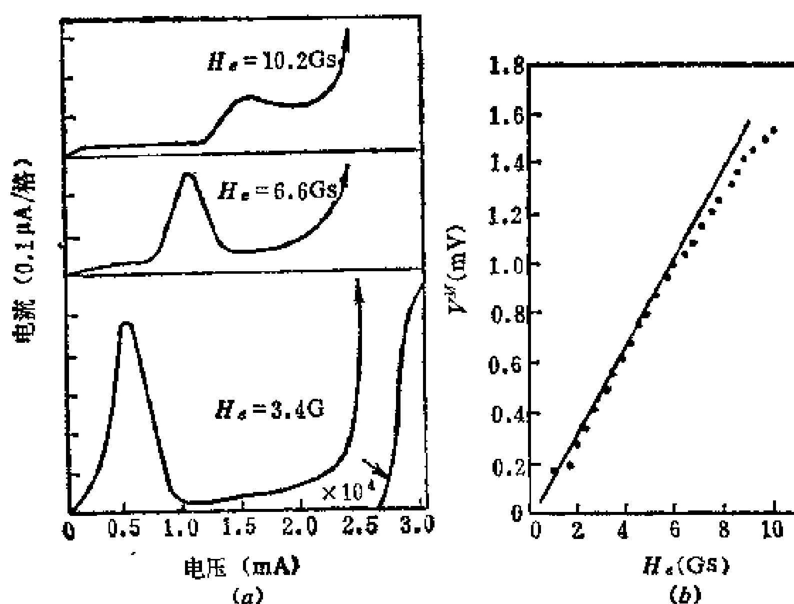
(12-91)为近似解，此时隧道结中约瑟夫森电流的相速度为

$$v = \frac{\omega_0}{k} \tag{12-93}$$

当约瑟夫森电流的相速度与隧道结中的电磁波速度 $\bar{c}$ 相匹配，即

$$v = \bar{c} \tag{12-94}$$

时，约瑟夫森电流可以有效地向隧道结中传输能量使之产生电磁激发，直流偏置电源则可提供



（a）不同外加磁场 He 时的 Pb-PbO$_x$-Pb 隧道结 I-V 特性曲线；
（b）峰位 V_0^M 对外加磁场 H_e 的依赖关系。圆点为实验数据

图 12-20

能量以补偿结中电磁振荡的传输损耗和辐射损耗，使共振状态得以维持。将(12-92)和(12-93)代入(12-94)，我们得到

$$V_0^M = d\frac{\bar{c}}{c}H_e \tag{12-95}$$

式中 V_0^M 表示在 I-V 特性曲线上出现共振峰的峰位。图 12-20 为 Pb-PbO$_x$-Pb 中观测到的实验结果[21]。我们可以看到，共振峰的高度小于 1μA，这表明该共振现象是相当微弱的。图 12-21 为由图 12-20 所示的实验结果画出的 $V_0^M - H_e$ 关系曲线，实验(圆点)与(12-95)式基本符合。当共振峰位 V_0^M 较高时，出现实验与理论之间的微小偏离，这是由于(12-95)式中的 $\bar{c}$ 与伦敦穿透深度有关，从而与结中约瑟夫森电流的振荡频率有关。

第四节 伏安特性曲线及等效电路理论

一、两种电流源模型

约瑟夫森结的伏安特性曲线因电流源之不同而有不同的表现形式。结的直流偏置电源基本上可分为两类：恒压源和恒流源。

理想的恒压源，是指电源内阻远远小于结电阻的情形，即 $R_b \ll R_J(V)$。当 $I > I_C$ 时，实验曲线由 $I = I_C$、$V = 0$ 处跳至原点附近的 $I = I_1$、$V = V_1$ 处，电压继续增大，则 I-V 特性曲线沿着该隧道结的准粒子隧道 I-V 特性曲线而变化，如图 12-21 所示。显而易见，$V_1 = I_C R_b$，$I_1 = I_C R_b / R_J(V)$，R_b 愈小，由 $V = 0$ 至 $V \neq 0$ 的跳变点 (I_1, V_1) 愈接近原点。由于

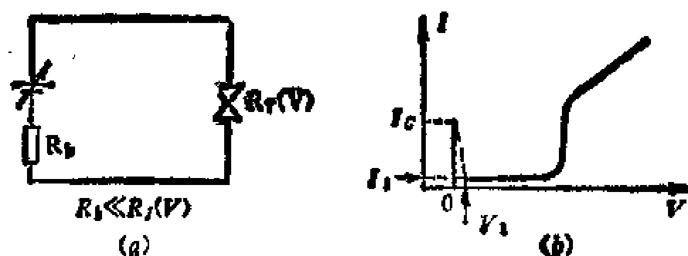


图 12-21 恒压源及其 I-V 特性曲线

结电阻 $R_j(V)$ 往往是比较小的，因而恒压源条件在实验上是不容易满足的。

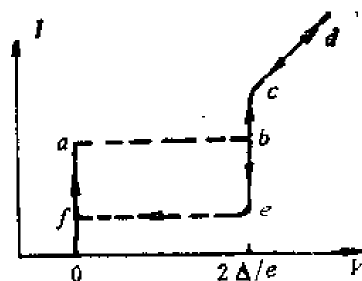


图 12-22 恒流源条件下的 I-V 特性曲线

理想的恒流源，是指电源内阻远大于结电阻的情形，即 $R_b \gg R_j(V)$。电流由零开始增加，当 $I < I_C$ 时，$V = 0$。当 $I \geqslant I_C$ 时，I-V 特性曲线由 $I = I_C$ 的 a 点横向突然跳变到 $I \simeq I_C$ 而 $V \simeq 2\Delta/e$ 的单粒子隧道 I-V 特性曲线上。电流继续增大，I-V 曲线沿单粒子隧道的 I-V 曲线由 $b \to c \to d$，如图 12-22 所示。然而当偏置电流下降时，先是由 $d \to c \to b$，但不在 b 点跳回 a 点，而是继续沿单粒子隧道的 I-V 曲线由 $b \to e$。偏置电流继续下降，I-V 曲线由 e 点跳变到 $V = 0$ 的 f 点上。电流由增大到变小，I-V 曲线沿着$\to f \to a \to b \to c \to d \to c \to b \to e \to f \to 0$ 而变化，形成 $f \to a \to b \to e \to f$ 的回滞区。该回滞区的下段 ef 的位置取决于结的电容参量 β_c。当 $\beta_C < 1$ 时，ef 段与 ab 段重合，回滞消失。当 $\beta_C \gg 1$ 时，ef 段可完全沿着单粒子隧道的 I-V 曲线回到原点。在本节中我们将会仔细讨论结的电容参量 β_C 的物理含义，它在实际应用中是一个相当重要的结参量。恒流源在实验上容易实现，而且能从实验上观测 I-V 曲线的回滞情况，故经常被采用。

二、RSJ 模型

实际使用着的约瑟夫森器件总是放置在某一电路之中。结的物理特性由其相应的电参量

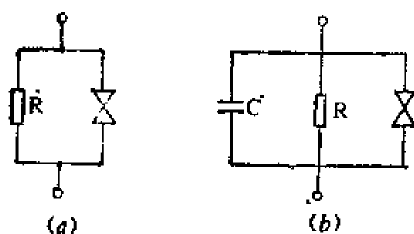
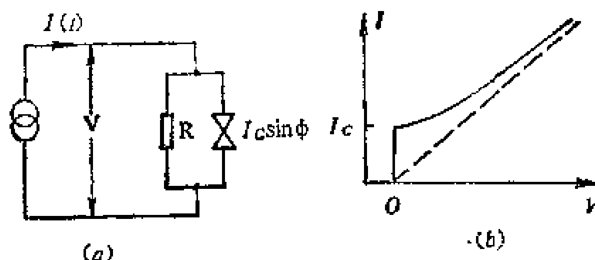


图 12-23 约瑟夫森结的等效电路模型



(a) 恒流源情况下的 RSJ 模型等效电路，及其 I-V 特性曲线 (b)

图 12-24

来体现。利用等效电路理论来分析约瑟夫森器件的物理行为，这是一种很有效的方法。描述约瑟夫森器件时，可以把它看成是一个理想的约瑟夫森结(只通过超流)与结电阻 R 和结电容 C 相并联，如图 12-23(b) 所示。对于小面积隧道结、超导微桥以及点接触结，当其结电容很小时，往往可以略去不计。于是可用一个最简单的等效电路模型来描述：一个理想的约瑟夫

森结与一个电阻相并联，如图 12-23(a) 所示。这就是所谓电阻分路结模型 (Resistively Shunted Junction Model)，简称 RSJ 模型。

现在我们来讨论恒流源情况下 RSJ 模型的等效电路，如图 12-24(a) 所示。恒流源提供一个总电流 $I(t)$，超导电流 I_s 只流经理想超导结，正常电流只流经并联电阻 R，于是

$$I(t) = I_n(t) + I_s(t) = \frac{V(t)}{R} + I_C \sin\varphi(t) \tag{12-96}$$

将约瑟夫森方程(10-2)代入上式，就得到

$$I(t) = \frac{\hbar}{2eR}\frac{d\varphi(t)}{dt} + I_C \sin\varphi(t) \tag{12-97}$$

为方便起见，我们引入下列无量纲参量:

	原物理量	引入单位	规一化参量
电流	I	I_C	$i = I/I_C$
电压	V	$I_C R$	$v = \dfrac{V}{I_C R} = \dfrac{d\varphi}{d\tau}$
时间	t	$1/\omega_C$	$\tau = \omega_C t$
频率	ω	$\omega_C = \dfrac{2eI_C R}{\hbar}$	$\Omega = \omega/\omega_C$

(12-97)式可用无量纲参量表示为

$$i(\tau) = \frac{d\varphi}{d\tau} + \sin\varphi \tag{12-98}$$

我们在常外电流源情况下，即 $i(\tau) = i_0$ 情况下，求解该方程。将 $i(\tau) = i_0$ 代入(12-98)式，

$$i_0 = \frac{d\varphi}{d\tau} + \sin\varphi \tag{12-99}$$

当 $i_0 \leqslant 1$ 时，有一个明显的解，即

$$i_0 = \sin\varphi \tag{12-100}$$

亦即 $I = I_C \sin\varphi$。$i_0 \leqslant 1$，即是 $I \leqslant I_C$，φ 为常数值，由公式 $\varphi = \sin^{-1} i_0$ 来决定。由于 φ 为常数，我们有

$$\frac{d\varphi}{d\tau} = v = 0 \tag{12-101}$$

这对应于 $V = 0$ 时仅存在直流约瑟夫森电流的物理情况。

当 $i_0 > 1$ 时，可用下述步骤求解。令

$$\theta = \varphi - \frac{\pi}{2}$$

将其代入方程(12-99)，得到

$$\frac{d\theta}{d\tau} = i_0 - \cos\theta \tag{12-102}$$

于是

$$d\tau = \frac{d\theta}{i_0 - \cos\theta}$$

对该式两边求积分，得到

$$\tau-\tau_0=\frac{2}{\sqrt{i_0^2-1}}\tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{i_0^2-1}\tan\frac{\theta}{2}}{i_0-1}\right) \tag{12-103}$$

或写成

$$\tan\frac{\theta}{2}=\frac{\bar{v}}{i_0+1}\tan\frac{\bar{v}}{2}(\tau-\tau_0) \tag{12-104}$$

式中 $\bar{v}$ 表示电压 v 的直流成份，

$$\bar{v}=\sqrt{i_0^2-1}$$

为求出 v 与 τ 之间的依赖关系，利用三角公式，可得到：

$$\cos\theta=\frac{1-\tan^2\frac{\theta}{2}}{1+\tan^2\frac{\theta}{2}}=\frac{(i_0+1)^2-(i_0^2-1)\tan^2\frac{\bar{v}}{2}(\tau-\tau_0)}{(i_0+1)^2+(i_0^2-1)\tan\frac{\bar{v}}{2}(\tau-\tau_0)}$$

$$=[i_0\cos\bar{v}(\tau-\tau_0)+1]/[i_0+\cos\bar{v}(\tau-\tau_0)] \tag{12-105}$$

由该式可得出

$$v=\frac{d\theta}{d\tau}=\bar{v}^2/[i_0+\cos\bar{v}(\tau-\tau_0)] \tag{12-106}$$

对该式作傅利叶展开，即得到

$$v=\bar{v}+\sum_{k=1}^{\infty}\frac{2\bar{v}(-1)^k}{(i_0+\bar{v})^k}\cos k\bar{v}(\tau-\tau_0) \tag{12-107}$$

由 $\bar{v}=\sqrt{i_0^2-1}$，可以画出 $i_0-\bar{v}$ 关系曲线，如图 12-24(b)所示。当 $i_0\gg1$ 时，$\bar{v}\simeq i_0$，偏置电流与平均电压 $\bar{v}$ 成线性关系。小面积隧道结、超导微桥和点接触的 I-V 特性曲线与图 12-24(b)是相似的，这表明恒流源条件下的 RSJ 模型可以作为这些约瑟夫森器件的等效电路描述。

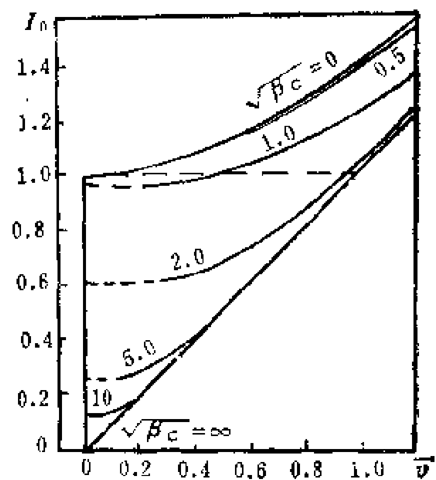


图 12-25 根据斯图尔特-麦克坎伯模型计算得到的 $i_0-\bar{v}$ 特性曲线

三、斯图尔特-麦克坎伯(Stewart-McCumber)模型

当结电容不可忽略时，RSJ 模型就不适用了。这时就要考虑选用斯图尔特-麦克坎伯模型[22][23]。该斯图尔特-麦克坎伯模型的等效电路流过结的总电流为

$$I(t)=I_d+I_n+I_s \tag{12-108}$$

与 RSJ 模型的总电流公式(12-96)相比较，增加了一项

$$I_d=C\frac{dV}{dt} \tag{12-109}$$

这是流过结电容 C(此处为结的总电容)的位移电流。利用约瑟夫森第二方程(12-2)，I_d 可写

或

$$I_d = \frac{\hbar C}{2e}\frac{d^2\varphi}{dt^2} \tag{12-110}$$

于是我们有

$$I(t) = \frac{\hbar C}{2e}\frac{d^2\varphi}{dt^2} + \frac{\hbar}{2eR}\frac{d\varphi}{dt} + I_C \sin\varphi \tag{12-111}$$

采用无量纲参量，该式可写成

$$i(\tau) = \beta_C \frac{d^2\varphi}{d\tau^2} + \frac{d\varphi}{d\tau} + \sin\varphi \tag{12-112}$$

这便是斯图尔特-麦克坎伯模型中位相差 φ 所满足的方程。式中

$$\beta_C = \frac{2eI_C R^2 C}{\hbar} \tag{12-113}$$

称作麦克坎伯参量或约瑟夫森结的电容参量。当 β_C 值很小时，即 $\beta_C \approx 0$ 时，方程(12-112)又回到(12-98)，斯图尔特-麦克坎伯模型又回到了 RSJ 模型。

方程(12-112)为二阶非线性方程，至今尚未找到解析解，只能借助于数值计算方法求解。由于方程(12-112)与复摆的运动方程具有完全相同的形式，因此我们可以利用复摆的运动规律来认识和理解该方程的若干重要物理性质。

在常电流外源作用下，即

$$i(\tau) = i_0 = I_0/I_C$$

方程(12-112)可写成

$$i_0 = \beta_C \frac{d^2\varphi}{d\tau^2} + \frac{d\varphi}{d\tau} + \sin\varphi \tag{12-114}$$

或写成

$$\beta_C \frac{d^2\varphi}{d\tau^2} = i_0 - \frac{d\varphi}{d\tau} - \sin\varphi \tag{12-115}$$

当一个复摆在重力场及外加常力矩作用下运动于阻尼介质中，其运动方程可写作

$$I\frac{d^2\varphi}{dt^2} = L_0 - \eta\frac{d\varphi}{dt} - mgl\sin\varphi \tag{12-116}$$

式中 I 为复摆的转动惯量，φ 为复摆位置与其铅垂线位置之间的夹角，L_0 为常力矩，η 为阻尼系数，$-\eta\frac{d\varphi}{dt}$ 为阻尼力矩，m 为复摆质量，l 为复摆重心与旋转轴固定点之间的距离，$-mgl\sin\varphi$ 为重力矩。

将(12-116)式作下列变换

$$\begin{cases} \tau = \dfrac{mgl}{\eta}t \\ i_0 = L_0/mgl \\ \beta_C = Imgl/\eta^2 \end{cases} \tag{12-117}$$

则方程(12-116)变为(12-115)的形式。参照规一化参量的定义，立刻可以得到约瑟夫森结等效电路中各物理量与复摆中各物理量的一一对应关系

等效电路		⟷	复摆	
常电流源电流	I_0	⟷	常力矩	L_0
临界电流	I_C	⟷	重力矩极大值	mgl
$\frac{\hbar}{2e}\times$ 结电导	$\hbar/2eR$	⟷	阻尼系数	η
$\frac{\hbar}{2e}\times$ 结电容	$\frac{\hbar}{2e}C$	⟷	转动惯量	I
麦克坎伯参量	β_C	⟷	复合参量	$Imgl/\eta^2$

我们知道,在一定条件下,约瑟夫森结的伏安特性曲线可能出现回滞现象,在同一电流偏置条件下结电压可能有两种取值(零或有限电压)。复摆的运动状态基本上可分为两大类:摆动和旋转。在重阻尼情况下,并且摆的转动惯量较小时,若常力矩小于重力矩极大值,则不会发生旋转。反之,在轻阻尼情况下,并且摆的转动惯量较大时,即使常力矩小于重力矩极大值,摆亦可不停地转动,存在稳定的旋转状态。根据能量守恒原理,当摆旋转一周时,只有当外力矩做功大于阻尼力矩所消耗的能量时,复摆才能不断地旋转,该物理条件的数学表达式为

$$\int_0^{2\pi} i_0 d\varphi \geqslant \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{d\tau} d\varphi \tag{12-118}$$

我们用 i_{0C} 表示出现旋转解时的最小外力矩。i_{0C} 对应于(12-118)取等式且右侧为最小值的情况。为求出 i_{0C},斯图尔特[22]认为,既然有

$$i_0 = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{d\tau} d\varphi$$

从平均效果来看,外力矩和阻尼力矩是互相抵消的,从而可近似看作既无外力矩又无阻尼力矩的经典运动情况。于是复摆方程(12-115)变为

$$\beta_C \frac{d^2\varphi}{d\tau^2} + \sin\varphi = 0 \tag{12-119}$$

对该式积分,得

$$\frac{\beta_C}{2}\left(\frac{d\varphi}{d\tau}\right)^2 - \cos\varphi = 常数 \tag{12-120}$$

只有当常数大于 1 时,$\frac{d\varphi}{d\tau}$ 才有实数解,从而才会有稳定的旋转解。当常数取为 1 时,则存在旋转解的最小外力矩为

$$\begin{aligned} i_{0C} &= \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{d\tau} d\varphi = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \sqrt{\frac{2}{\beta_C}}(1+\cos\varphi)^{1/2} d\varphi \\ &= \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} \frac{2}{\sqrt{\beta_C}}\cos\frac{\varphi}{2} d\varphi = \frac{4}{\sqrt{\beta_C}\,\pi} \end{aligned} \tag{12-121}$$

该式表明,当

$$\beta_C \geqslant \left(\frac{4}{\pi}\right)^2 \tag{12-122}$$

时,即使 $i_0 < 1$,只要 $i_0 \geqslant i_{0C}$,亦可以出现稳定的旋转解。这时的复摆运动,刚好与约瑟夫森结 I-V 曲线出现回滞现象相对应。

图 12-25 为根据(12-112)式用数值计算方法得到的 $i_0 - \bar{v}$ 特性曲线。图中虚线表示横向

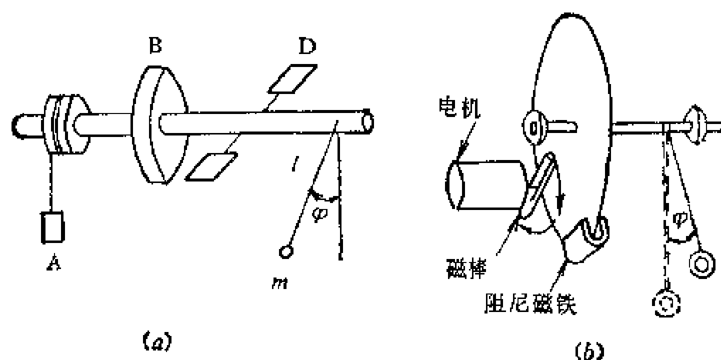
跳变，箭头代表跳变方向。当 $i_0=1$ 时，由 $\bar{v}=0$ 跳变到有限电压值，β_C 值愈大，则相应的电压值愈大。当电流减小时，$i_0-\bar{v}$ 曲线沿图中实线下降，然后由有限电压值跳变到零压态。β_C 愈大，回滞面积愈大。当 $\beta_C<1$ 时，回滞可以消除。麦克坎伯参量 β_C 是表征约瑟夫森器件回滞特性的重要结参量。

四、力学模拟方法

一个复摆的运动方程可以等价于一个约瑟夫森结的位相差 φ 的运动方程，这是用力学模拟方法来研究约瑟夫森结行为的物理基础。

沙利文 (Sullivan) 和齐默尔曼 (Zimmerman)[24] 首先使用了力学模拟方法来研究约瑟夫森器件的行为。图 12-26(a) 为一个最简单的复摆力学模拟系统。一刚性轴杆的两端支撑在轴承上。一重锤 A 用绳吊起，绳绕在轴杆上，它提供一个常力矩 L_0。质量为 m 的球体用一根很轻的长度为 l 的杆与轴杆刚性地连接起来，构成刚性单摆。单摆与铅垂线的夹角为 φ。圆盘 B 具有较大的转动惯量，与该力学系统的其它部分共同构成的总转动惯量为 I_0。叶片 D 与转轴刚性连接，提供一阻尼力矩。该力学系统的运动方程可用(12-116)来描写，并可变换成方程(12-114)。当其 β_C 很小时，可对应于 RSJ 模型。当 β_C 不可忽略时，对应于斯图尔特-麦克坎伯模型。在单摆的运动平面内，通过一个长狭缝向下正射一束光线，使小球在下面的水平面上得到一正投影。在该水平面上放置感光胶片，并使胶片沿转轴的轴线方向匀速运动，从而可以测得 $d\varphi/dt$。改变重锤 A 的质量，即可测得 $l_0-d\varphi/dt$ 的关系曲线。于是，就可以对应求得 $I-V$ 曲线。

图 12-26(b) 为一个稍复杂一些的力学模拟系统。它与图 12-26(a) 的主要区别在于用直流电机来提供常力矩。电动机带动一个永久磁铁棒，在铝盘内产生旋转磁场，从而提供常力矩 L_0。改变磁棒与铝盘之间的距离，即可改变常力矩 L_0 的取值。在铝盘边缘处放置一个阻尼磁铁，当铝盘运动时切割该阻尼磁铁的磁力线而产生涡旋电流，从而提供一个阻尼力矩。改变该



(a)　　(b)

(a) 简单的力学模拟系统；(b) 稍复杂一些的力学模拟系统

图 12-26

阻尼磁铁与铝盘的距离，即可改变阻尼系数 η。

更复杂的力学模拟系统还可以模拟 SQUID 电路、超导微桥中的位相滑移等。这里就不一一介绍了。有兴趣的读者可参阅有关文献[24-26]。

五、电子线路模拟方法

除了力学模拟方法之外，用一个适当的电子学线路构成电子模拟器，也可以用来研究约瑟

夫森结的物理规律。由于电子技术的不断发展，这种模拟器可以做得小巧方便，可以很容易地改变电路参量，迅速地在 X-Y 记录仪上画出 I-V 特性曲线来。研究工作者把它作为一种进行理论分析的工具，将电子模拟器的结果与真实超导结的低温实验结果相比对。这对于深入分析低温实验结果是很有帮助的。

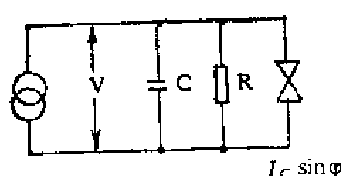
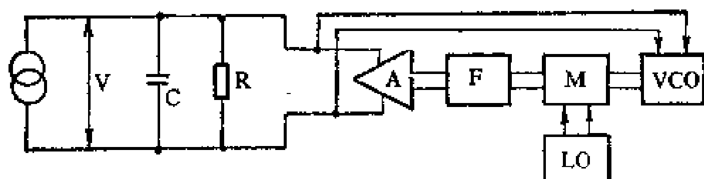


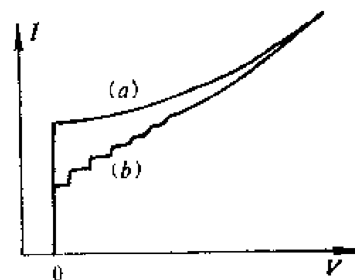
图 12-27　约瑟夫森结用恒流偏置时的斯图尔特-麦克坎伯模型等效电路



A——放大器；M——混频器；F——滤波器；LO——本地振荡器；VCO——压控振荡器

图 12-28　与图 12-28 相对应的电子模拟器线路方框图

图 12-27 为约瑟夫森结在恒流源偏置情况下的斯图尔特-麦克坎伯模型等效电路。图 12-28则是与图 12-27 所示等效电路相对应的电子模拟器线路方框图。由于室温电子器件参量及工作条件的限制，必须把图 12-27 中的等效电路参量与图 12-28 中电子模拟器的电路参量之间设置一定的比例。这就是说，按照一定的比例尺来放大或缩小各物理量，从而使电子模拟器得出的 I-V 特性曲线与真实约瑟夫森结低温实验中得到的 I-V 特性曲线相似。以图 12-28 为例，为模拟约瑟夫森第二方程，需要采用一个压控振荡器。在原型中，$2e/h \approx 484\text{MHz}/\mu\text{V}$，在电子模拟器中则可采用 100Hz/V 的压控振荡器来模拟约瑟夫森关系式 (12-2) 中的频率对电压的比值 $2e/\hbar$。约瑟夫森结的临界电流 I_C 一般为 10^{-3}～10^{-6}A 量级，而在电子模拟器中 I_C 必需用 $10^{-3}A$ 以上的电流来模拟。图 12-29 为用电子模拟器画出的约瑟夫森结直流 I-V 特性曲线的图样。



a——模拟无外加微波场；
b——模拟存在外加微波场

图 12-29　用电子模拟器画出的 RSJ 模型情况下的 I-V 特性曲线

目前，电子模拟器已做得越来越逼真，有些甚至把结电阻随电压的变化、隧道器件的能隙等等都考虑进去。改变电子模拟器的参量比起改变原型的参量要简单方便得多，改变各参量对 I-V 特性曲线的影响可以立刻直观地看到。这有利于器件制作和低温实验方案的设计、选择以及对实验结果的分析。当然电子模拟器的使用也是有局限性的。它可以模拟单结、双结以及比较简单的超导结电路，但对于更复杂的情况则难于模拟。而且，对于电子模拟器中各电子元件的稳定性、抗干扰能力、参量可调范围等问题，是在使用电子模拟器所得结果时应予考虑的因素。

六、相平面分析法

在斯图尔特-麦克坎伯等效电路模型中，约瑟夫森结的行为用二阶非线性微分方程 (12-112)来描写。该非线性方程不仅可以描述约瑟夫森结的行为，而且可以描述若干其它物理体系，例如外力矩作用下受阻尼的复摆、同步感应电机等。为分析和求解该二阶非线性微分方程，我们可采用数值解法、力学模拟法、电子学线路模拟法等。我们在这里再简单介绍一下另

外一种求解方法——相平面分析法[27]。该方法在非线性振荡理论中已被充分研究和利用，它从本质上来说就是一种微分方程的几何解法。该方法的优点是直观性强，从这个角度上来讲它与力学模拟方法有相同之处。但它能研究比力学模拟无法使用的更复杂的情况。

在常电流外源的情况下，方程(12-112)可写成(12-115)的形式：

$$\beta_C \frac{d^2\varphi}{d\tau^2} = i_0 - \frac{d\varphi}{d\tau} - \sin\varphi$$

令

$$y = \frac{d\varphi}{d\tau} \tag{12-123}$$

则(12-115)可写成

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{1}{\beta_C}(i_0 - y - \sin\varphi) \tag{12-124}$$

我们在一直角坐标内以 $y = \frac{d\varphi}{d\tau}$ 为纵轴，以 φ 为横轴，就构成了 $\frac{d\varphi}{d\tau} - \varphi$ 平面，又称作“相平面”。相平面内某一点的坐标为 (φ_0, y_0)。在下一时刻，它由 (φ_0, y_0) 运动到相平面中的另一点 (φ_1, y_1)。相平面内一点随时间的连续变化构成相轨迹线，如图 12-30 所示。相轨迹线可充满相平面，每条相轨迹线的位置和形状决定于初始条件及有关物理参量。利用 (12-123)和(12-124)式，我们可得到

$$\frac{dy}{d\varphi} = \frac{i_0 - y - \sin\varphi}{\beta_C y} \tag{12-125}$$

由该方程可确定相轨迹线的斜率。

画出相轨迹线，我们就可以了解体系的运动状态和体系的动力学性质。根据定义，$y = \frac{d\varphi}{d\tau}$ 代表约瑟夫森结的瞬时电压(用规一化变量来表示)，$\left\langle\frac{d\varphi}{d\tau}\right\rangle$ 代表约瑟夫森结的平均电压 $\langle v\rangle$。因此，利用相平面分析法，我们可求出约瑟夫森结的直流伏安特性曲线。图 12-31 为吴

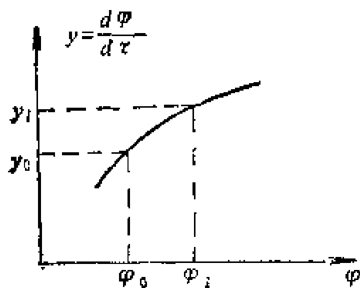


图 12-30 $\frac{d\varphi}{d\tau} - \varphi$ 相平面及相轨迹线

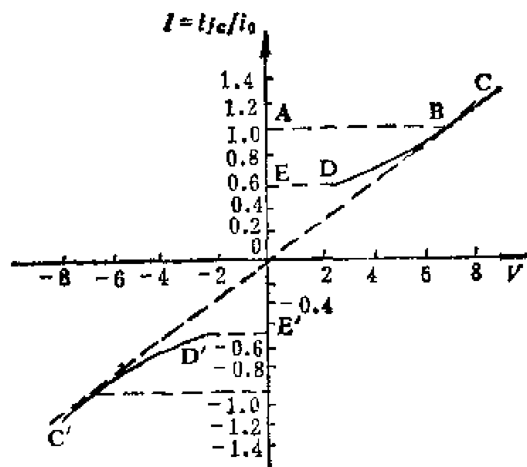


图 12-31 考虑了结电容后，用相平面解法得到的约瑟夫森结直流 I-V 特性曲线

培亨[28]根据斯图尔特-麦克坎伯等效电路模型、考虑了结电容后用相平面解法得到的约瑟夫森结直流 I-V 特性曲线。姚希贤等[29]利用相平面和数值计算法讨论了 $\cos\varphi$ 项（准粒子电流

相干项)前系数为正值对 I-V 特性曲线的效应。

第五节 超导量子干涉现象

一、双结超导环的宏观量子干涉现象

1. 莫塞留（Mercereau）效应

在本章第二节中，我们已经讲到过处于外磁场中约瑟夫森结的宏观量子衍射现象。这是由于磁场的存在，改变了约瑟夫森电流密度的空间分布，不同地点的位相差 φ 完全决定于外磁场，如公式(12-3)所示。这就是说，不同地点的约瑟夫森电流是位相相干电流，这就是单个约瑟夫森结在外磁场中的 $I_{max}(H)-H$ 呈现夫朗和费单缝衍射图样的根本物理原因。这使人们想到，在物理光学中两个相干光源的双缝干涉现象，是否也可能出现在适当按排的两个位相相干约瑟夫森结上，使得 $I_{max}(H)-H$ 曲线呈现双缝干涉图样。莫塞留等人[30]研究了如图12-32所示的两个对称约瑟夫森结用超导通路并联起来的构形在外加磁场中总电流 $I_{max}(H)$ 的物理行为，得到了如图12-33所示的实验曲线[31]。该实验曲线的图样与物理光学中的双缝干涉图样是相似的。这就是莫塞留等人所发现的双结超导环宏观量子干涉现象，在某些文献中把该现象称之为莫塞留效应[32]。

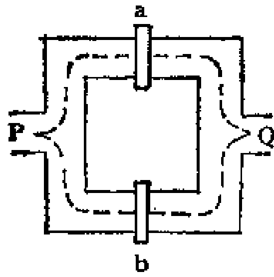


图 12-32 双结超导环的几何构形

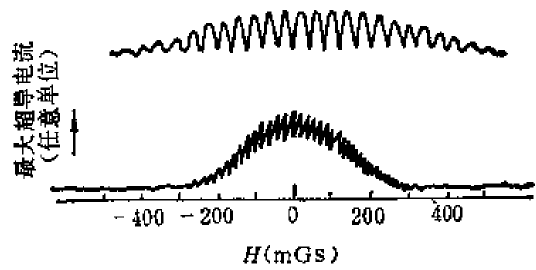


图 12-33 双结超导环在外磁场中的 $I_{max}(H)-H$ 实验曲线

我们首先来讨论一下双结超导环中两个结各自的位相差 φ_a 与 φ_b 之间的相干性。在同一块超导体中，描述库珀对的波函数(即序参量)的位相可表示为

$$\nabla\varphi=\frac{2\pi}{\Phi_0}\left(\boldsymbol{A}+\frac{m}{2e^2n_s}\boldsymbol{j}_s\right)\tag{12-126}$$

图12-32中 P、Q 两点的位相差$(\varphi_Q-\varphi_P)$与路径无关，于是我们得到

$$\frac{2\pi}{\Phi_0}\int_{\Gamma_1}\left(\boldsymbol{A}+\frac{m}{2e^2n_s}\boldsymbol{j}_s\right)\cdot d\boldsymbol{l}+\varphi_a$$

$$=\frac{2\pi}{\Phi_0}\int_{\Gamma_2}\left(\boldsymbol{A}+\frac{m}{2e^2n_s}\boldsymbol{j}_s\right)\cdot d\boldsymbol{l}+\varphi_b\tag{12-127}$$

于是

$$\varphi_b-\varphi_a=\frac{2\pi}{\Phi_0}\left\{\oint_\Gamma\boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{l}+\oint_\Gamma\frac{m}{2e^2n_s}\boldsymbol{j}_s\cdot d\boldsymbol{l}\right\}+2n\pi\tag{12-128}$$

只要超导环的超导通路尺度不是非常小，总可以把积分路径取在超导体内部，使得 $\boldsymbol{j}_s\approx0$，于是(12-128)式变为

$$\varphi_b - \varphi_a = 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} + 2n\pi \tag{12-129}$$

式中Φ代表超导环内的有效磁通，该式表明，处于超导环中的两个约瑟夫森结，其位相差φ_a和φ_b不是彼此独立无关的，而是遵从(12-129)所表达的相关性。

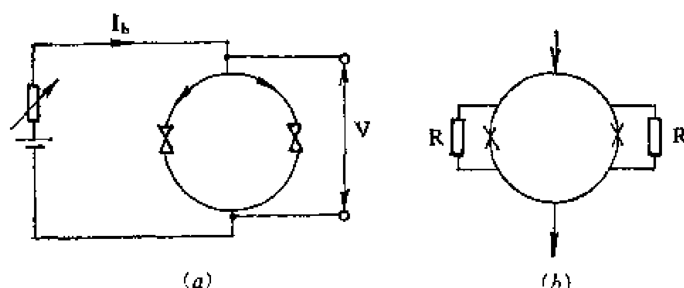
假定超导环中的两个结是完全对称的，双结超导环被直流偏置，如图 12-34(a) 所示，则

$$\begin{aligned} I = I_A + I_B &= I_{a1}\sin\varphi_a + I_{b1}\sin\varphi_b \\ &= I_{a1}\sin\varphi_a + I_{b1}\sin\left(\varphi_a + 2\pi\frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \\ &= 2I_{a1}\cos\left(\pi\frac{\Phi}{\Phi_0}\right)\sin\left(\varphi_a + \pi\frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \end{aligned} \tag{12-130}$$

调整φ_a的取值，在保持环电压$V=0$的情况下，使总电流I达到极大值，则有

$$I_{max} = 2I_{a1}\left|\cos\left(\pi\frac{\Phi}{\Phi_0}\right)\right| \tag{12-131}$$

仅从数学形式来看，该式与双缝干涉的光强分布表达式是相同的。



(a) dc SQUID 结构示意图；(b) dc SQUID 的等效电路

图 12-34

如果我们再考虑到外磁场在结区内引起的宏观量子衍射现象，利用表达式(12-52)，则上式变为

$$I_{max} = 2I_C(0)\left|\frac{\sin\frac{\pi\Phi_J}{\Phi_0}}{\frac{\pi\Phi_J}{\Phi_0}}\right|\left|\cos\left(\pi\frac{\Phi}{\Phi_0}\right)\right| \tag{12-132}$$

式中Φ_J为外磁场在结区有效穿透深度内的磁通量。由于双结超导环的尺寸比结尺寸要大得多，因而在相同外磁场作用下，$\Phi \gg \Phi_J$，超导环的有效磁通Φ对外磁场更为敏感，导致图 12-33 中 $I_{max}(H)-H$ 曲线的小周期振荡，小周期振荡振幅的包络线则反映了Φ_J的作用。在通常情况下，外加磁场并不大，往往使得$\Phi_J \ll \Phi_0$，于是(12-132)式化简成(12-131)式，在实验上也就只观测到(12-131)式所示的 $I_{max}(H)-H$ 宏观量子干涉曲线。

图 12-33 为莫塞留等人的实验观测曲线。莫塞留效应一经发现，人们立即想到可利用这一物理效应来制作高灵敏度的超导磁强计，这就是超导量子干涉器的物理原型。

2. dc SQUID 的工作原理

SQUID 是超导量子干涉器（Superconducting Quantum Interference Devices）的英文缩写形式。直流超导量子干涉器（dc SQUID）是指用直流电流偏置的双结超导环结构，如图 12-34(a)所示，其等效电路表示在图 12-34(b)中。

dc SQUID 的 I-V 特性曲线如图 12-35 所示。为保证 dc SQUID 在任一固定外磁场条件下 I-V 曲线保持单值性，要求约瑟夫森结的麦克坎伯参量 $\beta_c \leqslant 1$，即

$$\beta_c = \frac{2\pi I_C R^2 C}{\Phi_0} \leqslant 1 \tag{12-133}$$

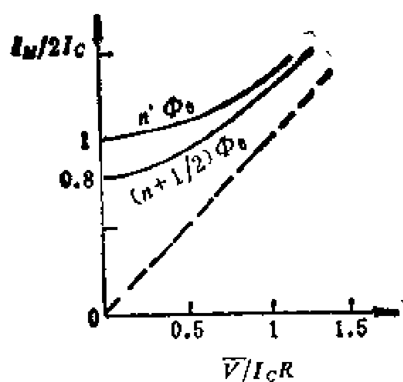


图 12-35 dc SQUID 的 I-V 特性曲线

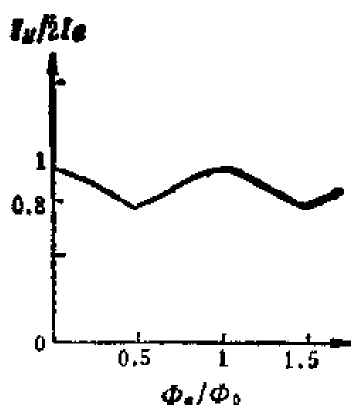


图 12-36 dc SQUID 的 $I_m-\Phi_e$ 特性曲线

dc SQUID 的 I-V 特性曲线对超导环内的外加磁通 Φ_e 极为敏感。当 $\Phi_e=n\Phi_0\ (n=0,1,2,\cdots)$ 时，I-V 曲线为上限位置，此时的临界电流记作 $I_{m(\max)}$；当 $\Phi_e=\left(n+\frac{1}{2}\right)\Phi_0$ 时，I-V 曲线为下限位置，对应的临界电流记作 $I_{m(\min)}$；Φ_e 为其它值时 I-V 曲线位于上、下限之间的某一确定位置。I_m 是超导环外加磁通 Φ_e 的周期函数，以磁通量子 Φ_0 为周期。我们定义

$$\Delta I_m=I_{m(\max)}-I_{m(\min)} \tag{12-134}$$

为 dc SQUID 的临界电流调制深度，它表示了 dc SQUID 的临界电流 I_m 被外加磁场调制的最大变化范围。

如果我们把 dc SQUID 的偏置电流 I_b 固定在某一常数值上，则 dc SQUID 的电压 V 亦随外磁场呈周期性变化，周期为 Φ_0，如图 12-37 所示。我们可以定义 $\Delta V=(V_{\max}-V_{\min})$ 为 dc SQUID 的电压调制深度，它与偏置点 I_b 的选取密切相关，如图 12-37 所示。

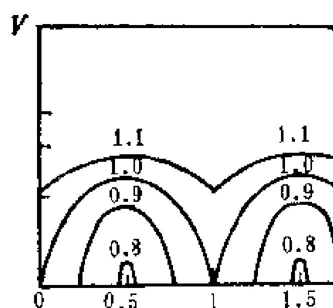


图 12-37 dc SQUID 的 $V-\Phi_e$ 特性曲线

至此，我们已经可以看到 dc SQUID 工作原理的概貌：适当选取直流偏置工作点我们可以把待测磁场信号变为电压信号。再将该电压信号放大并以适当的方式读出和显示，就可以构成一个 dc SQUID 超导磁强计。

3. dc SQUID 方程组

为了定量讨论结参量、dc SQUID 器件参量对 $I_m-\Phi_e$ 曲线和 $V-\Phi_e$ 曲线的影响，我们必须考虑超导环电感 L 的重要作用，必须考虑超导环内环路电流 $J(t)$ 的重要作用。下面我们遵照克拉克（Clarke）的方法[32,33]推导描述 dc SQUID 与时间相关行为的方程组。假定 dc SQUID 中的两个结是完全对称的，并可用 RSJ 模型来描写，如图 12-34 中的等效电路所示。dc SQUID 在常电流外源的偏置下，

$$I=I_1(t)+I_2(t) \tag{12-135}$$

我们定义环流 $J(t)$ 为

$$J=(I_2-I_1)/2 \tag{12-136}$$

假定外磁场在结中产生的磁通 $\Phi_J\ll\Phi_0$，结遵从约瑟夫森方程(12-1)和(12-2)，于是我们有

$$I_1=I_C\sin\varphi_1+V_1/R \tag{12-137}$$

$$I_2=I_C\sin\varphi_2+V_2/R \tag{12-138}$$

$$\frac{d\varphi_1}{dt}=(2e/\hbar)V_1 \tag{12-139}$$

$$\frac{d\varphi_2}{dt}=(2e/\hbar)V_2 \tag{12-140}$$

SQUID 的总端电压V为

$$V=V_1+L_1dI_1/dt+MdI_2/t \tag{12-141}$$

$$V=V_2+L_2dI_2/dt+MdI_1/dt \tag{12-142}$$

由(12-129)式，

$$\varphi_1-\varphi_2=2\pi\frac{\Phi}{\Phi_0} \tag{12-143}$$

Φ为 SQUID 内的有效磁通(即总磁通)。

$$\Phi=\Phi_1+\Phi_2+\Phi_e \tag{12-144}$$

Φ_1和Φ_2为I_1和I_2在 SQUID 环内产生的磁通，Φ_e为外加磁通(即外磁场在 SQUID 超导环内的几何磁通)。Φ_e为一准静态磁通，由于 SQUID 对Φ_e的响应是周期性的(周期为Φ_0)，我们在下面的讨论中限定$0\leqslant\Phi_e\leqslant\Phi_0$，它可代表$n\Phi_0\leqslant\Phi_e\leqslant(n+1)\Phi_0$的普遍情况（$n$为0或任意整数)，因而适用于$\Phi_e$为任意取值的情形。$\Phi_1$和$\Phi_2$分别与$I_1$和$I_2$成正比，我们有

$$\mathscr{L}_1=-\Phi_1/I_1$$

$$\mathscr{L}_2=+\Phi_2/I_2$$

式中正负号是考虑了电流I_1和I_2在超导环内产生的磁通是反向的。显然，$\mathscr{L}_1+\mathscr{L}_2=L$，并且由对称性假设，必然有$\mathscr{L}_1=\mathscr{L}_2=L/2$，于是总磁通表达式(12-144)变为

$$\Phi=\Phi_e+LJ \tag{12-145}$$

为推导L、L_1、L_2、$\mathscr{L}_1$、$\mathscr{L}_2$和M等参量之间的关系式，我们假设在某一时间相关工作模式中$dI_1/dt\neq0$而$dI_2/dt=0$，则沿整个环路的感应电压降为$V=L_1dI_1/dt-MdI_1/dt$，在这里我们忽略了结的作用和分流电阻的作用。环中磁通量变化率产生的电压$V=\mathscr{L}_1dI_1/dt$，于是我们得到$\mathscr{L}_1=L_1-M$。用类似的推导方法，我们得到$\mathscr{L}_2=L_2-M$。由于偏置电流I为常数，于是我们得到$dJ/dt=-dI_1/dt=dI_2/dt$，从而可把(12-141)和(12-142)式化简为

$$V=V_1-(L/2)dJ/dt \tag{12-146}$$

$$V=V_2+(L/2)dJ/dt \tag{12-147}$$

互感系数M的作用已包含在这两个方程之中。

我们最后希望得到的是J和V的表达式，它们仅仅用偏置电流I、外加磁通Φ_e以及I_C、R、L等 SQUID 参量来表述。利用由(12-135)至(12-145)这一系列的方程式，消去I_1、I_2、V_1、V_2，即可达到目的。具体来说，由(12-143)和(12-145)，我们得到

$$\frac{J}{I_C}=\frac{\varphi_1-\varphi_2}{\pi\beta}-\frac{2\Phi_e}{\beta\Phi_0} \tag{12-148}$$

由方程(12-139)至(12-147)式，我们得到

$$V=\frac{\hbar}{2e}\left(\frac{d\varphi_1}{dt}+\frac{d\varphi_2}{dt}\right) \tag{12-149}$$

由方程(12-135)至(12-140)，我们得到

$$\frac{d\varphi_1}{dt} = \frac{2eR}{\hbar}[(I/2) - J - I_C \sin\varphi_1] \quad (12\text{-}150)$$

$$\frac{d\varphi_2}{dt} = \frac{2eR}{\hbar}[(I/2) + J - I_C \sin\varphi_2] \quad (12\text{-}151)$$

(12-148)、(12-149)、(12-150)和(12-151)即是我们要推导的最后的方程组。在方程(12-148)中，我们引入了一个非常有用的参量 β：

$$\beta = \frac{2LI_C}{\Phi_0} \quad (12\text{-}152)$$

请注意它与 McCumber 参量

$$\beta_C = \frac{2\pi I_C R^2 C}{\Phi_0}$$

的区别，β 和 β_C 都是复合参量，有时我们把 β 称为电感复合参量，把 β_C 称作回滞复合参量，或简称为电感参量 β、回滞参量 β_C。

上面的推导是在对称性假设条件下完成的。对于非对称情况，整个推导过程与对称情况是相类似的，只需引入一些描述非对称程度的参量。[33]

方程组(12-148)、(12-149)、(12-150)和(12-151)可以全面地、定量地描述 dc SQUID 的物理行为。由于无法求出解析解，故只能采用数值计算方法求解。下面我们来讨论一下由该方法计算得到的三种最重要的 dc SQUID 特性曲线。

4. dc SQUID 特性曲线

(1) $I_m - \Phi_e$ 特性曲线

图 12-38 给出了对应于不同 β 值的 $I_m - \Phi_e$ 特性曲线。当结的临界电流 I_C 很小并且 dc SQUID 的环电感很小时，即 $\beta = 2LI_C/\Phi_0 \approx 0$ 时，$I_{m(\max)} = 2I_C$，$I_{m(\min)} = 0$。这是不考虑环电感影响的理想情况，如图中 $\beta = 0.02$ 的曲线所示。当 β 增大时，双结超导环内的超导环流对外加磁通 Φ_e 起屏蔽作用，使得 dc SQUID 的最小临界电流值 $I_{m(\min)}$ 不为零，从而使 dc SQUID 临界电流调制深度 ΔI_m 下降。当 $\beta \to \infty$ 时，双结超导环的屏蔽电流几乎可完全屏蔽外磁通的作用，$\Delta I_m \to 0$，使得 dc SQUID 无法工作。图 12-39(*a*)表示 I_C 不变时 L 变化对临界电流调制深度的影响。这里我们定义

$$m_0 = \Delta I_m / 2I_C \quad (12\text{-}153)$$

为 dc SQUID 临界电流调制度(或称作 dc SQUID 相对临界电流调制深度)。仅仅观察图 12-39(*a*)，容易得出一个片面的结论，即为得到最大的临界电流调制度，应选择 $\beta < 0.1$。在实验中我们需要的是尽量大的临界电流调制深度 ΔI_m，而

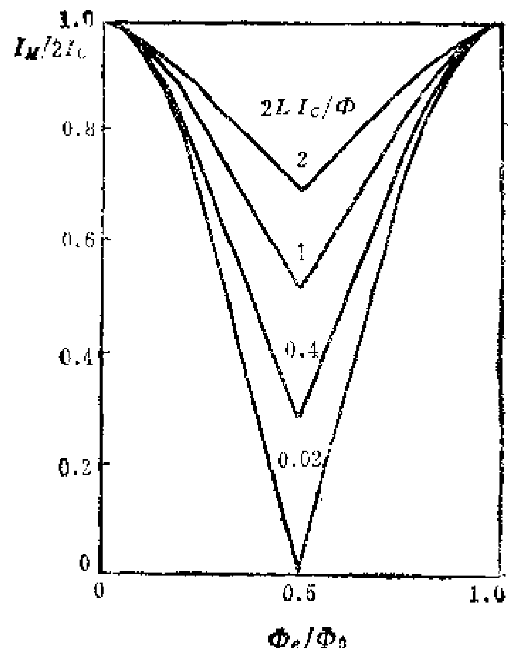
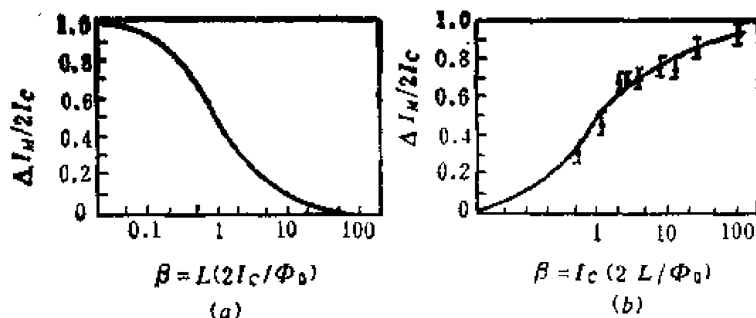


图 12-38 $I_m - \Phi_e$ 特性曲线

$$\Delta I_m = m_0 \cdot 2I_C$$

可见仅仅 m_0 大还不行，还希望 I_C 要大些。图 12-39(*b*) 表示了 L 不变而改变 I_C 时，ΔI_m



(a) I_C 不变，L 为变量；(b) L 不变，I_C 为变量

图 12-39 ΔI_m-β 特性曲线

的变化曲线。由该图可见，为使 ΔI_m 大些，应选择 β 较大。但这时临界电流调制度 m_o 会随着 β 的增大而急剧下降。考虑到问题的两个方面，以选择

$$\beta = 2LI_C/\Phi_0 \approx 1$$

为宜。

(2) 直流 I-V 特性曲线

图 12-40 为 dc SQUID 的直流 I-V 特性曲线。电流以 I_C 为单位，V 以 I_CR 为单位。由于在 dc SQUID 方程组的推导中对约瑟夫森结使用了 RSJ 模型，因而 dc SQUID 的 I-V 曲线亦类似于单个约瑟夫森结在 RSJ 模型下的 I-V 曲线。图 12-40 中的 I-V 曲线对应于 $\Phi_e=\left(n+\frac{1}{2}\right)\Phi_0$ 的情形，即图 12-35 中所指的 I-V 曲线下限位置。由于 $\beta\to\infty$ 时 $\Delta I_m\to 0$，I-V 曲线与外磁场无关，因而它也是 $\Phi_e=n\Phi_0$ 时 I-V 曲线的位置，即上限位置。再考虑到 $\Phi_e=n\Phi_0$ 时具有不同 β 值的 I-V 曲线均处于上限位置，因此我们可以把图 12-40 中 $\beta\sim\infty$ 的 I-V 曲线视作 β 为任意值、$\Phi_e=n\Phi_0$ 时的 I-V 曲线，即适用于不同 β 值的 I-V 曲线上限位置。

(3) $V-\Phi_e$ 特性曲线

在图 12-37 中，我们已定性地解释了偏置电流对 $V-\Phi_e$ 关系曲线有显著的影响。偏置

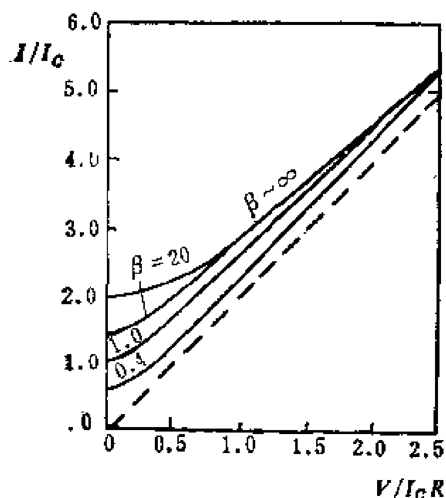


图 12-40 dc SQUID 的 I-V 特性曲线

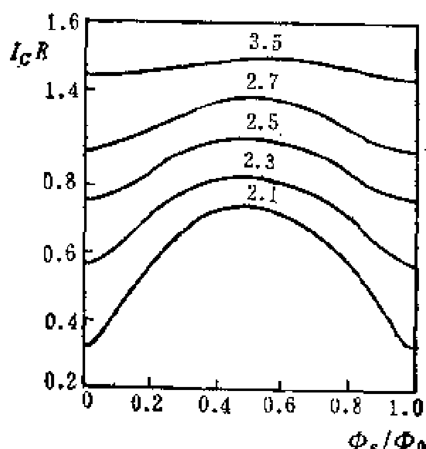


图 12-41 V-Φ_e 特性曲线。偏置电流 I_b 分别取值为 I_b/I_c = 2.1,2.3,2.5,2.7 和 3.5

电流取值太大或太小都会使电压调制深度 $\Delta V = 0$，导致 dc SQUID 无法工作。我们通常选取偏置电流 I_b 略大于 $2I_C$。图 12-41 给出了不同 I_b 取值时的 $V-\Phi_e$ 特性曲线，这是由 dc SQUID 方程组数值计算得到的关系曲线。图 12-41 中电压 V 以 $I_C R$ 为单位；外加磁通 Φ_e 以 Φ_0 为单位，并以 $\Phi_e = 0$ 至 $\Phi_e = \Phi_0$ 这个周期代表了 $\Phi_e = n\Phi_0$ 至 $\Phi_e = (n+1)\Phi_0$ 的普遍情况。

(4) dc SQUID 的参量选择

图 12-38 至图 12-41 所示的 dc SQUID 特性曲线对于实用 dc SQUID 各参量的选择以及实际工作状态的判断都具有指导意义。尽管上述讨论都是在对称性假定条件下进行的，但它们对于非对称情况也基本上是适用的（远离对称的情况除外）。关于 dc SQUID 参量的最佳化选择，有兴趣者请参阅文献[33]。概括起来说，dc SQUID 参量的选择应遵从下述原则：

(*a*) dc SQUID 中的两个结要尽量做得对称。

(*b*) 保证结的 $\beta_C \leqslant 1$。

(*c*) 选择 $LI_C \approx \Phi_0/2$，即 $\beta \approx 1$。

例如，当超导环电感 $L \approx 1\text{nH}$、分流电阻 $R = 1\Omega$、结的电容 $C \approx 200\text{pF}$ 时，应选择适当制结工艺使得结的临界电流 $I_C \approx 1\mu\text{A}$，并使两个结的参量相接近，以满足 dc SQUID 参量的选择原则。

5. dc SQUID 的信号检测原理

(1) 干涉器件的传输函数 $\partial V/\partial\Phi_e$

超导量子干涉器可用来构成磁强计。从本质上来说，它就是一个磁通量-电压转变器，把一个极其微弱的磁场（待测信号）在 SQUID 超导环内的磁通 Φ_e 变换成电压信号。外加磁通 Φ_e 与 SQUID 环的电压 V 之间的转换系数 $(\partial V/\partial\Phi_e)_{I_b}$ 定义为干涉器件的传输函数。显然，它是 SQUID 器件的重要参量。下面我们粗略估算一下干涉器件传输函数 $\partial V/\partial\Phi_e$ 的数值量级。

假定 $\beta = 2I_C L/\Phi_0 \approx 1$，由图 12-39(*a*)，得到 $\Delta I_m/2I_C \approx 0.5$，于是

$$\Delta I_m \approx \Phi_0/2L$$

当外加磁通 Φ_e 由 $n\Phi_0$ 变到 $\left(n+\frac{1}{2}\right)\Phi_0$ 时，dc SQUID 的电压调制深度为

$$\Delta V \approx r_d \Delta I_m \approx r_d \Phi_0/2L \tag{12-154}$$

式中 r_d 为 dc SQUID 的双结并联动态电阻，若每个结的动态电阻用 R_d 表示，则

$$r_d = R_d/2$$

于是我们得到

$$(\partial V/\partial\Phi_e)_{I_b} \approx r_d/L \tag{12-155}$$

若结的动态电阻 $R_d \approx 2\Omega, L \approx 10^{-9}H$，则

$$\Delta V \approx 1\mu V$$

$$(\partial V/\partial\Phi_e)_{I_b} \approx 2\mu V/\Phi_0$$

前面我们已经讲到，电压调制深度 ΔV 与直流偏置点 I_b 的选取密切相关，如图 12-41 所示。因此，干涉器件的传输函数 $(\partial V/\partial\Phi_e)_{I_b}$ 亦和直流偏置点的选取密切相关。通常选取 $I_b \approx 2.5 I_C$。

(2) 锁相放大

dc SQUID 环的端电压调制深度 ΔV 为微伏量级，因而必须放大之后才可显示和记录。

通常采用锁相放大技术，以便有效地提高信噪比。

图 12-42 为 dc SQUID 信号检测原理方框图。用直流恒流源将 dc SQUID 进行直流偏置，通常选取直流偏置点为 $I_b \approx 1.3I_{m(\max)} \approx 2.6I_C$。通过输入线圈把待测外磁场加到 SQUID 环上去，在 SQUID 环上产生外加磁通 Φ_0。Φ_e 转换成 SQUID 环的端电压 V，V 通过耦合变压器接到放大器的输入端。为采用锁相放大技术对 V 进行放大，需要对外加磁通 Φ_e 进行调制。由低频振荡器提供一个频率为 f 的交变电流，加到调制线圈上去，在 SQUID 环内产生一个交变调制磁通，其幅值稍小于 $\Phi_0/4$。当 SQUID 环的准静态外磁通 Φ_e 刚好在 $\left(n+\frac{1}{2}\right)\Phi_0$ 时，有频率为 $2f$ 的最大交流电压信号输出，而频率为 f 的电压信号为零(见图 12-43a)。Φ_e 由 $\left(n+\frac{1}{2}\right)\Phi_0$ 逐渐增大，则频率为 $2f$ 的信号减小，频率为 f 的信号变大。当 $\Phi_e=\left(n+\frac{3}{4}\Phi_0\right)$ 时，频率为 f 的信号变为最大，其最大幅值(峰-峰值)为 ΔV，如图 12-43(b)所示，而频率为 $2f$ 的信号为零。Φ_e 继续增大，频率为 f 的输出信号减小，频率为 $2f$ 的信号又开始出现并逐渐增大。当 $\Phi_e=(n+1)\Phi_0$ 时，频率为 f 的输出信号再次为零，而频率为 $2f$ 的输出信号再次变为最大。

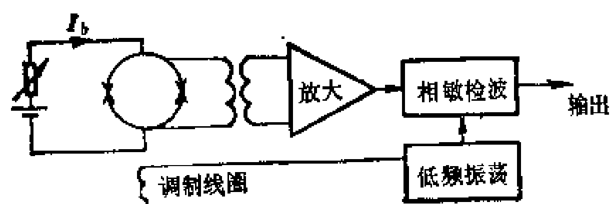


图 12-42 dc SQUID 信号检测原理方框图

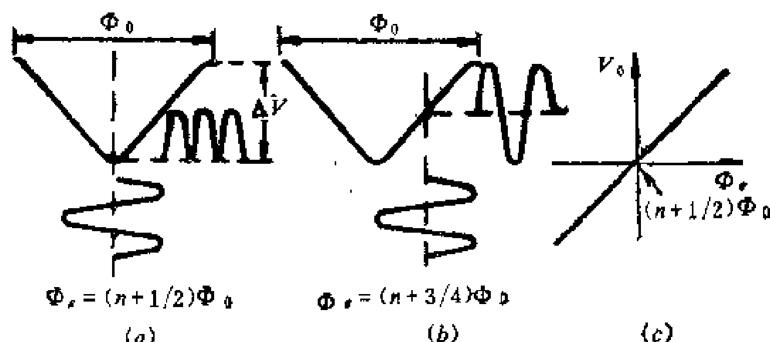


图 12-43 频率为 f 的调制磁通所产生的 SQUID 端电压 V

如果 Φ_e 由 $\left(n+\frac{1}{2}\right)\Phi_0$ 开始减少，则输出电压的变化规律与 Φ_e 由 $\left(n+\frac{1}{2}\right)\Phi_0$ 增加的情况是类似的，两者的唯一区别在于位相刚好相反。例如 $\Phi_e=(n+1/4)\Phi_0$ 与 $\Phi_e=(n+3/4)\Phi_0$ 时，频率为 f 的输出信号都达到最大，但位相相差 180 度，刚好是反相的。在 $\Phi_e=\left(n+\frac{1}{2}\right)\Phi_0$ 附近，频率为 f 的信号经锁定放大后所得直流电压 V_0 改变其正负号，如图 12-43(c)所示。

上述讨论限制 Φ_e 在 $n\Phi_0$ 至 $(n+1/2)\Phi_0$ 范围内，考虑到其周期性，故仍具普遍意义。SQUID 的端电压通过耦合变压器加到放大器的输入端，如图 12-42 所示。放大后的信号输入到相敏检波器。低频振荡器向相敏检波器输入频率为 f 的参考信号。相敏检波器则只把频率为 f 的信号解调为直流信号，得到如图 12-44 所示的 $V-\Phi_e$ 关系曲线。

(3) 读出与显示

(a) 计数式读出电路：图 12-44 所示的输出电压V的幅度足以触发计数器。记数器的数字显示n即表示外磁场在 SQUID 环中产生的外加磁通为 $\Phi_e = n\Phi_0$，从而即可测定外磁场。计数式读出电路的磁通分辨率为 $1\Phi_0$。

(b) 模拟式读出电路：为从电子线路方面保证 SQUID 磁通灵敏度充分得到利用，通常采用模拟式读出电路。相敏检波器的输出电压经过积分器之后，用一反馈电阻 R_f 将直流输出电流馈送到反馈线圈上去，如图 12-45 所示。此时调制线圈兼作反馈线圈。通常把工作点选在 SQUID 输出电压的谷点上，即图 12-43 中 $\Phi_e = \left(n + \frac{1}{2}\right)\Phi_0$ 的位置。若外磁通 Φ_e 增

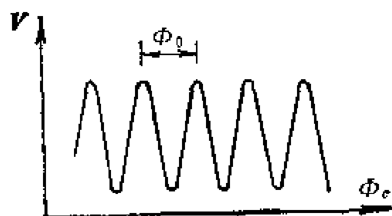


图 12-44　dc SQUID 端电压经调制—放大—解调之后在输出端得到的 $V-\Phi_e$ 关系曲线

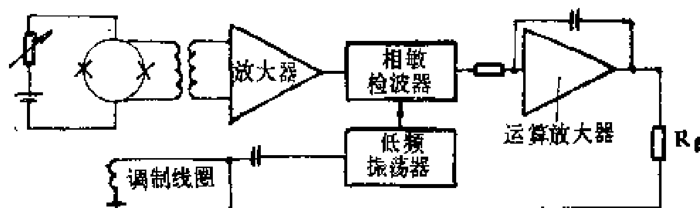


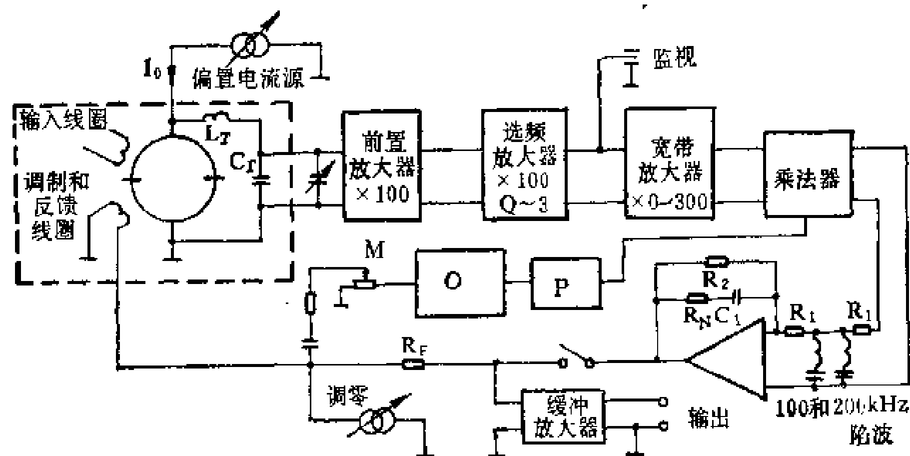
图 12-45　dc SQUID 磁通锁定环路的电路方框图

大，则积分器输出端提供一反馈电流，在反馈线圈产生一补偿磁通 $\delta\Phi$ 使得刚好把 Φ_e 的增量抵销掉，在 SQUID 上的总外磁通(外加磁通 Φ_e 与反馈磁通之和)仍保持在谷点不变。所需的反馈电流与外加磁通的增量成正比，可由反馈电阻 R_f 上电压(经标定后)来精确测量外加磁通的微小变化。工作于磁通锁定环路状态的 dc SQUID 相当于一个灵敏度极高的磁通指零仪。磁通分辨率可达到 $1\times10^{-4}\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$ 或更高。

(c) 计数-模拟组合式读出电路：计数式读出电路的分辨率低但动态范围宽(可大于 $\pm10^{-5}\Phi_0$)。模拟式读出电路的分辨率高但动态范围窄。把两种读出电路组合起来，可扬长避短，构成分辨率高、动态范围宽的计数-模拟组合式读出电路，并可利用九位数字仪表显示。例如，$\Phi_e = -14536.3002\Phi_0$。

6. 实用 dc SQUID 线路

图 12-46 为克拉克等人[32]所使用的 dc SQUID 线路方框图。在此我们仅作原理性的介



M-调制幅度调节；O-振荡器 100KHz；P-相移器

图 12-46　实用 dc SQUID 线路方框图

绍。

图中虚线方框部分表示工作于液氦温区。dc SQUID 器件是由两个 Nb-NbO_x-Pb 薄膜隧道结与铅超导环构成的(参见图 12-69)。输入线圈、调制及反馈线圈、槽路电感 L_T 都是由超导线绕制成的。我们着重分析一下电感 L_T 和电容 C_T 的作用，因为这是克拉克等人使得 dc SQUID 获得新突破的关键所在。在 1976 年之前，dc SQUID 器件与放大器之间的匹配耦合问题一直未得到解决，严重地阻碍着 dc SQUID 性能的提高。上面谈到，SQUID 器件的电压输出信号必须进行放大，要采用低噪声前置放大器。当工作频率为 100kHz 时，低噪声场效应管前置放大器在源阻抗为 100kΩ 时具有约 1K 的最佳噪声温度。因此，必须把 SQUID 的交流输出阻抗(约 1Ω)提高十万倍，才能与前置放大器进行最佳匹配。克拉克等人使用一个 LC 谐振槽路成功地解决了这一问题。L_T 和 C_T 构成串联谐振槽路，谐振频率为 100kHz，品质因数 $Q \approx 150$。输出电压 V_T 由电容 C_T 上取得。谐振槽路的输出阻抗为 $Z_T \approx Q^2 r_d$。因为 $r_d \approx 1\Omega$，所以 $Z_T \approx 2 \times 10^4\Omega$。谐振槽路一方面提高了 SQUID 的输出阻抗，改善了匹配条件；另一方面还把 SQUID 的输出电压提高了 Q 倍，即 $V_T \approx QV$。如果 LC 谐振槽路的损耗电阻主要由 dc SQUID 的动态电阻 r_d 来决定，则

$$Q = \omega L_T / r_d$$

由(12-154)式，

$$V = r_d \Phi_0 / 2L$$

于是

$$V_T = QV \approx \Phi_0 \omega L_T / 2T \tag{12-156}$$

考虑到 V_T 代表外磁通变化 $\Phi_0/2$ 时所引起的电压变化的峰-峰值，于是采用了 LC 谐振槽路之后的传输函数为

$$(\partial V_T / \partial \Phi_e)_{I_b} \approx \frac{V_T}{\Phi_0/2} \approx \omega L_T / L \tag{12-157}$$

代入典型参量值：$L_T \approx 200\mu H$，$L \approx 1\text{nH}$，$f = \frac{\omega}{2\pi} = 100\text{kHz}$，则

$$(\partial V_T / \partial \Phi_e)_{I_b} \approx 200\mu\text{V}/\Phi_0$$

传输函数较前增了约 100 倍。

图 12-46 中的其余部分比较容易看懂，不再赘叙。该电路工作于磁通锁定状态时，具有良好的测量精度和抑制漂移的能力。

二、单结超导环的宏观量子干涉现象

1. 单结超导环的构成

单结超导环是由电感为 L 的超导环和一个约瑟夫森结构成的，如图 12-47 所示。它通常采用射频电路来偏置，亦呈现超导量子干涉现象。它是射频超导量子干涉器件的核心部分，常简称作 rf SQUID。

单结超导环物理行为的研究从两方面受到启发。一方面，是完全超导环的磁通量子化现象的启发。现在是超导环内插入一个约瑟夫森结，我们当然要问，它与完全超导环的行为存在那些联系和差别。另一方面，是在研究 dc SQUID 的物理行为时，从实验上经常碰到双结超导环中的两个结对称性很差甚至其中一个结变为超导短路的情况。这从实验方面启发人们研究单结超导环的行为。

单结超导环的电感 L 约为 1×10^{-9}H。结的分路电阻 R 可以在 0.1～100Ω 范围内变化，

典型值为10Ω。结参量要满足$\beta_C < 1$，即结本身的伏安特性无回滞现象。临界电流I_C的取值要满足

$$I_C \approx \Phi_0/L \tag{12-158}$$

若取 $L \approx 1 \times 10^{-9}H$，则 $I_C \approx 2\mu A$。

2. rf SQUID 的工作原理

(1) rf SQUID 的磁通方程

由(12-129)式，令 $\varphi_b = 0$（因为环内只有一个结），则得到

$$\varphi + 2\pi\Phi/\Phi_0 = 0$$

即

$$\varphi = -2\pi\Phi/\Phi_0 \tag{12-159}$$

式中φ为约瑟夫森结两端的位相差，Φ为超导环内的总磁通（即有效磁通）。将(12-159)式代入约瑟夫森方程(12-1)式，得到

$$I = I_C \sin\varphi = -I_C \sin(2\pi\Phi/\Phi_0) \tag{12-160}$$

式中I即是通过约瑟夫森结的超导电流，也是该超导环的超导环流。它在超导环内也要产生一个磁通量，其数值为

$$IL = -LI_C \sin(2\pi\Phi/\Phi_0) \tag{12-161}$$

于是，超导环内的总磁通Φ应该是外加磁通Φ_e（即外加磁场在超导环上的几何磁通）与超导环流磁通之和

$$\Phi = \Phi_e + IL = \Phi_e - LI_C \sin(2\pi\Phi/\Phi_0) \tag{12-162}$$

这就是单结超导环的磁通方程。

(2) $\Phi - \Phi_e$ 特性曲线和 rf SQUID 的工作模式

现在让我们来仔细研究一下 rf SQUID 磁通方程。对(12-162)求全微分，得到

$$\frac{d\Phi}{d\Phi_e} = \frac{1}{1 + LI_C \cdot \frac{2\pi}{\Phi_0}\cos(2\pi\Phi/\Phi_0)} \tag{12-163}$$

令

$$\beta = 2\pi LI_C/\Phi_0 \tag{12-164}$$

则(12-163)式可写成

$$\frac{d\Phi}{d\Phi_e} = \frac{1}{1 + \beta\cos(2\pi\Phi/\Phi_0)} \tag{12-165}$$

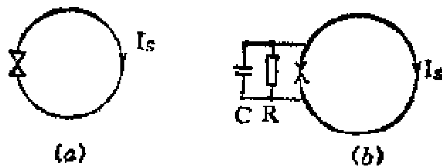


图 12-47 rf SQUID 的结构及等效电路

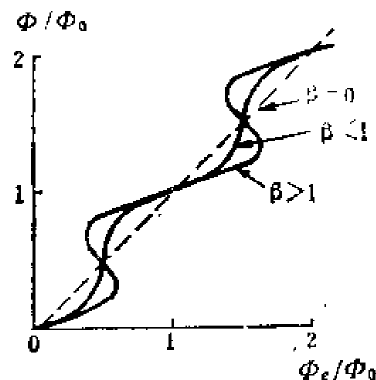


图 12-48 rf SQUID 不同工作模式的 $\Phi - \Phi_e$ 特性曲线

请注意，rf SQUID 中的参量 $\beta = 2\pi LI_C/\Phi_0$ 与 dc SQUID 中的参量 $\beta = 2LI_C/\Phi_0$ 的物理意义是相类似的，两者相差一个系数 π。

由(12-165)式我们可以看出，$\Phi-\Phi_e$ 特性曲线可分为三种类型：

(a) $\beta=0$，即 $I_C=0$，$d\Phi/d\Phi_e=1$，即图 12-48 中 $\Phi=\Phi_e$ 的 45° 直线。$I_C=0$，就是说不存在超导环流，超导环为开路状态(即未闭合状态)，当然也就不存在对外磁通的屏蔽效应。环的总磁通 Φ 就是外加磁通 Φ_e。

(b) $0<\beta<1$，$d\Phi/d\Phi_e$ 恒大于零，$\Phi-\Phi_e$ 特性曲线为单值函数。

(c) $\beta>1$，则 $d\Phi/d\Phi_e$ 有时为正，有时负，有时为无穷大。$\Phi-\Phi_e$ 特性曲线为多值函数。

$\beta>0$ 时，$\Phi-\Phi_e$ 曲线的形状像是一条蛇形线。由 rf SQUID 方程(12-162)，可得到

$$\Phi_e=\Phi+LI_C\sin\left(\frac{2\pi\Phi}{\Phi_0}\right)$$

若以 Φ 为自变量，则 $\Phi_e-\Phi$ 曲线变为 45° 直线上附加有以 Φ_0 为周期的正弦波调制，β 越大，调制越深。然而在下面的讨论中，我们总是以 Φ_e 为自变量。

rf SQUID 有两种工作模式：

$\beta<1$，称作"电感模式"；

$\beta>1$，称作"回滞模式"。

rf SQUID 大多数是采用"回滞模式"，因而我们在下面只限于讨论 rf SQUID 的"回滞模式"工作原理。

(3) rf SQUID 的磁通跃迁现象和回滞现象

现在我们来仔细讨论一下单结超导环的磁通跃迁现象和回滞现象，这是理解 rf SQUID 工作原理的关键所在。

理论研究表明：$\Phi-\Phi_e$ 曲线中斜率为正的部分相应于局部势极小的区域，是一种稳定的状态；斜率为负的部分相应于局部势极大的区域，是一种不稳定的状态；两个正斜率区之间相隔一负斜率区，相当于隔一势垒。当斜率为无穷大时，势垒消失，发生磁通跃迁现象。

假定 Φ_e 从零开始增加，那么 SQUID 环的总磁通也逐渐增加。但由于超导环内存在超导电流起着部分屏蔽的作用，使得 SQUID 环内总磁通 Φ 增加的要慢，也就是说，$d\Phi/d\Phi_e$ 大于 0 但小于 1。见图 12-49。如果超导环不包含约瑟夫森结，是一个完全的超导环。则环内总磁通 Φ 仍保持为 0。

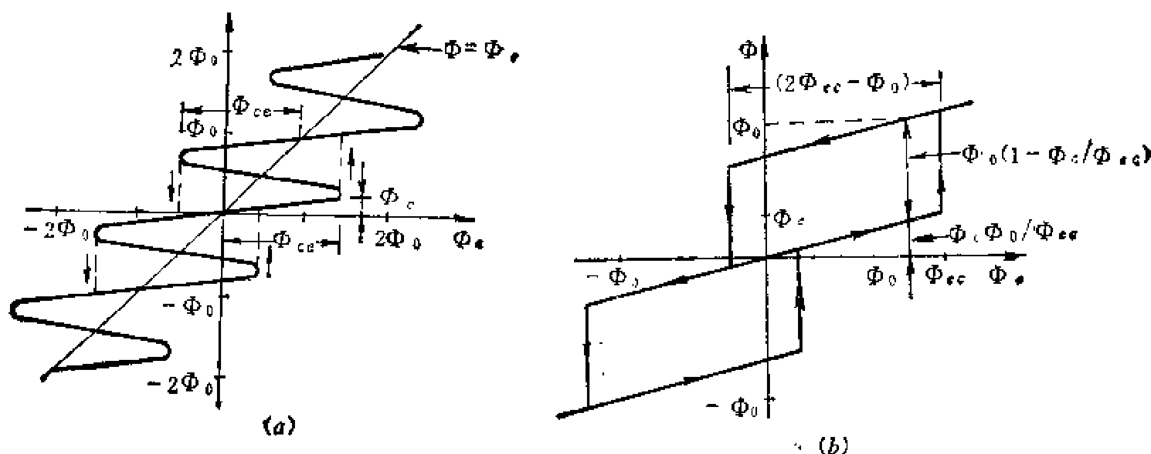


图 12-49　rf SQUID 的磁通跃迁和回滞现象

当外加磁通 Φ_e 达到 Φ_{ce} 时，环电流 I 刚好超过 I_C，此时环的总磁通 Φ 为 Φ_c，$d\Phi/d\Phi_e$ 为

无穷大，势垒消失。约瑟夫森结从零压态突然进入非零压态，SQUID 则由$K=0$的量子态跃迁到$K=1$的量子态。跃迁时间约为 L/R。

Φ_e若继续增加，则Φ继续增加，直到第二个拐点。即$\Phi_e=\Phi_{ec}+\Phi_0$，SQUID 环由$K=1$量子态跃迁到$K=2$的量子态。当 $\Phi_e=\Phi_{ec}+k\Phi_0$时，SQUID 环从k量子态跃迁到$k+1$量子态。

若 SQUID 跃迁到$K=1$量子态后。Φ_e由Φ_{ec}值减少，SQUID 环仍维持在$K=1$的量子态。

当Φ_e进一步减少，到达 $\Phi_e=\Phi_c-\Phi_{ec}$ 时，SQUID 环的电流I再次超过I_C，$d\Phi/d\Phi_e$为无穷大，SQUID 环的第1量子态与第0量子态之间的势垒消失。SQUID 环立即由第1量子态跃迁到第0量子态。

Φ_e由（$\Phi_0-\Phi_{ec}$）值继续减少。在 $\Phi_e=-\Phi_{ec}$ 处，SQUID 环从$K=0$量子态跃迁到$K=-1$量子态。当 $\Phi_e=-\Phi_{eC}+K\Phi_0$时，SQUID 环从$K$量量子态跃迁到$K-1$的量子态。

若Φ_e由（$\Phi_0-\Phi_{ec}$）值逐渐增加。则 SQUID 环仍维持在$K=0$的量子态，$\Phi_e\geqslant 0$，则重复我们原来的讨论。

在上述讨论中，Φ_e从0至 Φ_{ec}，从Φ_{ec}降到 $\Phi_0-\Phi_{ec}$，然后又回到0，在这一循环过程中，是回复到了原来的状态，但不是简单地回复，因为出现了回滞现象。而回滞，是要耗散能量的。

每一回滞环路的面积除以环电感L，就是一个回滞环路所耗散的能量，利用图 12-49(b)，容易证明：

$$\Delta E=\Phi_0(2\Phi_{ec}-\Phi_0)(1-\Phi_c/\Phi_{ec})/L \tag{12-166}$$

若 $LI_c\sim\Phi_0$，$\Phi_e\ll\Phi_{ec}$，则该式变为

$$\Delta E\approx\Phi_0 I_C \tag{12-167}$$

我们正是利用单结超导环的磁通跃迁现象和回滞现象来使 rf SQUID 工作。

(4) $V_{rf}-I_{rf}$特性曲线

SQUID 的回滞过程要耗散能量。我们必须设法用适当的电路来向它提供能量。实际上是采用谐振电路通过互感向 SQUID 环提供能量。而 SQUID 环在从谐振电路汲取能量的过程中，也必然会反过来影响谐振电路的工作状况。我们正是从谐振槽路的电压测量来获得有关 rf SQUID 环的全部信息，从而构成 rf SQUID 磁强计。

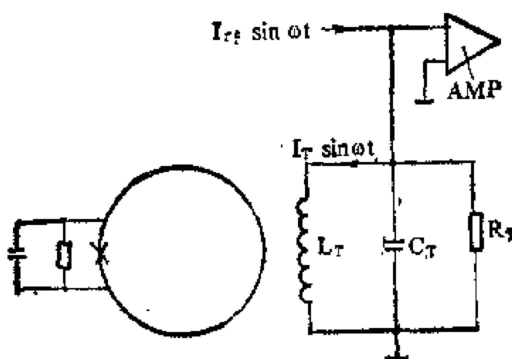


图 12-50　谐振槽路与 rf SQUID 进行电感耦合

谐振槽路如图 12-50 所示。这是一个 LC 并联谐振电路。L_T是槽路电感，C_T是槽路电容，R_T是等效槽路电阻，三者并联。谐振槽路的谐振频率f_T为

$$f_T=\frac{\omega_T}{2\pi}\approx\frac{1}{2\pi\sqrt{L_T C_T}} \tag{12-168}$$

谐振时，谐振槽路阻抗为

$$Z_T \approx Q\omega L_T \tag{12-169}$$

式中Q为谐振槽路的品质因数。

用射频偏置电流源对谐振槽路提供的射频电流为

$$i_{rf} = I_{rf}\sin\omega t \tag{12-170}$$

式中 I_{rf} 为射频偏置电流的振幅。谐振槽路电压 V_{rf} 与射频偏置电流 I_{rf} 的关系为

$$V_{rf} = I_{rf}Z_T = Q\omega L_T I_{rf} \tag{12-171}$$

由 V_{rf} 可以求出槽路电感 L_T 内的电流幅值为

$$I_T = \frac{V_{rf}}{|Z_L|} = QI_{rf} \tag{12-172}$$

谐振槽路是通过槽路电感 L_T 与 SQUID 环路电感 L 之间的互感M来相互作用和相互影响的。互感M应为

$$M = K\sqrt{LL_T} \tag{12-173}$$

式中K为互感耦合系数，$0 \leqslant K \leqslant 1$。

当射频电流源提供振幅为 I_{rf} 的射频电流时，通过谐振槽路电感 L_T 加到 SQUID 环的射频磁通为

$$\Phi_e^{(rf)} = MI_T = MQI_{rf} \tag{12-174}$$

或写成

$$\Phi_e^{(rf)} = MV_{rf}/\omega L_T \tag{12-175}$$

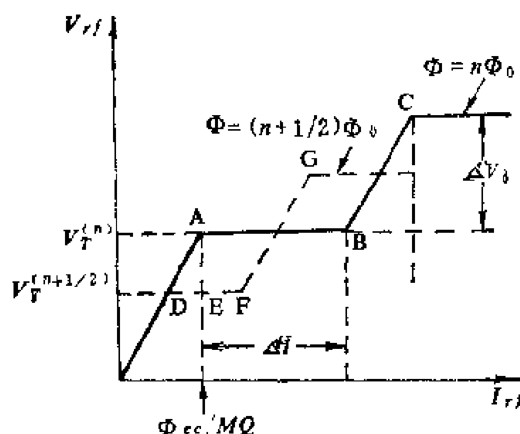


图 12-51　rf SQUID 的 $V_{rf} - I_{rf}$ 特性曲线

如果仅仅是谐振槽路单独存在，那么槽路电压 V_{rf} 与射频电流 I_{rf} 成简单的正比关系。现在，该谐振槽路与 SQUID 环相耦合，谐振槽路要向 SQUID 环提供能量，SQUID 环反过来也要影响振槽路的状态。SQUID 环的 $\Phi - \Phi_e$ 曲线说明，它具有其独特的性质，这必然要反映到 $V_{rf} - I_{rf}$ 特性曲线上来。

在考虑到谐振槽路与环境场同时在 SQUID 环内产生磁通，于是 SQUID 的总外加磁通 Φ_e 为两部分的和：

$$\Phi_e = \Phi_e^{(dc)} + \Phi_e^{(rf)}\sin\omega t \tag{12-176}$$

随着 $\Phi_0^{(dc)}$ 取值的不同，整个 SQUID 系统的 $V_{rf} - I_{rf}$ 曲线亦发生变化，图 12-51 中只画出其中的两条，即 $\Phi_e^{(dc)} = n\Phi_0$ 和 $\Phi_e^{(dc)} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\Phi_0$ 的两种情况。

假定 $\Phi_e^{(dc)} = 0$，I_{rf} 从零开始增加，V_{rf} 沿 OA 线性增加，直到A点。A点表示 I_{rf} 增大到使得 $\Phi_e^{(rf)} = \Phi_{ec}$，亦即

$$\Phi_e^{(rf)} = \Phi_{ec} = MI_T = MQI_{rf}$$

在A点，对应的 I_{rf}、V_{rf} 分别为：

$$I_{rf} = \Phi_{ec}/MQ \tag{12-177}$$

$$V_{rf}^{(n)} = \omega L_T\Phi_{ec}/M \tag{12-178}$$

当 I_{rf} 从A点继续增大，此时发生 $K=0$ 向 $K=1$ 或 -1 的量子态跃迁，具体要看 $\Phi_{ec}^{(rf)}$ 的

方向。到达 B 点，则刚好 SQUID 环从谐振槽路中吸收 $2\Delta E$ 能量(在每一高频振荡周期中)，该能量则由射频电流源来提供。

电流增大到 C 点，发生量子态从 $K=\pm1$ 到 $K=\pm2$ 的跃迁。此后，依次类推。C 点与 B 点之间的 V_{rf} 振幅差值为

$$\Delta V_0 = \omega L_T \Phi_0 / M \tag{12-179}$$

现在我们来考查 $\Phi_e^{(dc)} = \Phi_0/2$ 的情况。此时 I_{rf} 所产生的磁通 $\Phi_e^{(rf)}$ 的零点便是在 $\Phi_0/2$ 处。因此，只要半周振荡能使总外磁通达到 Φ_{ec}，即

$$\Phi_e^{(rf)} = \Phi_{cT} - \Phi_0/2 \tag{12-180}$$

就可以开始 $K=0$ 至 $K=+1$ 的量子态跃迁，这就是 D 点。此后，随 I_{rf} 的增加，一直到 F 点，保持平台状态，只从谐振槽路吸收 ΔE 能量。到达 G 点之后，则从谐振槽路吸收 $3\Delta E$ 能量。以后，依次类推。

在 D 点，槽路电压 V_{rf} 为

$$V_{rf}^{(n+1)} = \omega L_T(\Phi_{ec} - \Phi_0/2)/M \tag{12-181}$$

利用(12-181)和(12-178)式，我们可以求出 $\Delta\Phi_e^{(dc)} = \Phi_0/2$ 所引起的槽路电压输出值的变化：

$$\Delta V_{rf}^{(\Phi_0/2)} = V_{rf}^{(n)} - V_{rf}^{\left(n+\frac{1}{2}\right)} = \omega L_T \Phi_0 / 2M \tag{12-182}$$

于是 V_{rf} 随 $\Phi_e^{(dc)}$ 变化的斜率为

$$\frac{\partial V_{rf}}{\partial \Phi_e} = \frac{\Delta V_{rf}^{(\Phi_0/2)}}{\Phi_0/2} = \omega L_T / M \tag{12-183}$$

这就是 rf SQUID 的传输函数。

(5) $V_{rf} - \Phi_e$ 特性曲线

在 rf SQUID 正常工作时，并不是让 I_{rf} 变化，而是把 I_{rf} 确定在适当的位置，即选取适当的射频电流偏置工作点。由图 12-51 可以看出，把射频偏置电流选在 $I_{rf}^{(E)}$ 和 $I_{rf}^{(F)}$ 之间，则 $V_{rf} - \Phi_e^{(dc)}$ 为三角波。I_{rf} 选在 A、B 之中点，则三角波完全消失。I_{rf} 选在 G-B 之中点，则三角波又完整地展现出来，但与 E-F 中点的情况刚好是电压反相的。I_{rf} 再选得更大，则类似情况相继发生。

rf SQUID 就是利用 $V_{rf} - \Phi_e$ 特性曲线来检测外磁场。

3. 实用 rf SQUID 线路

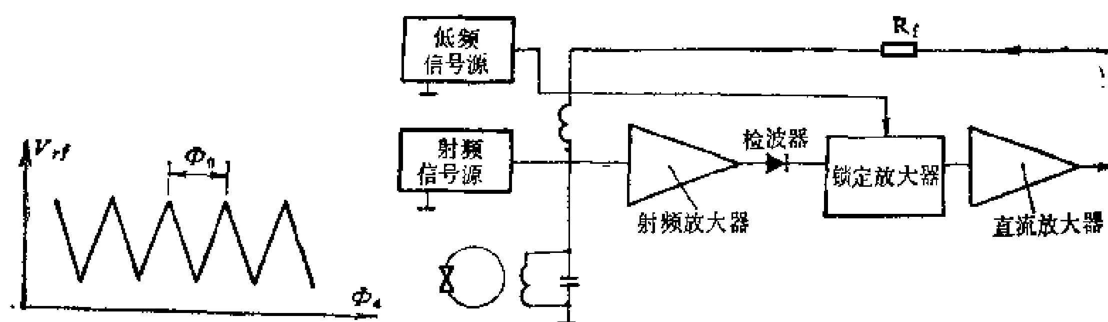


图 12-52 rf SQUID 的 $V_{rf} - \Phi_e$ 三角波曲线

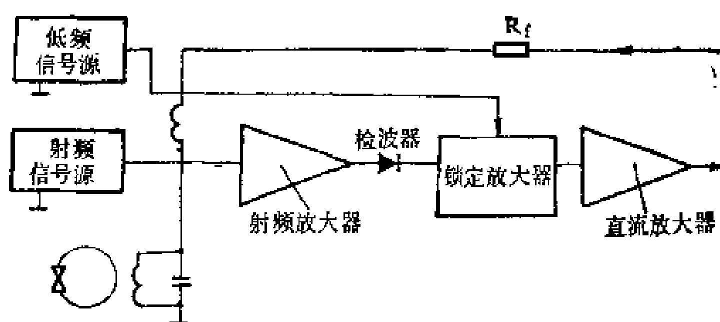


图 12-53 rf SQUID 线路原理方框图

图 12-53 为 rf SQUID 的线路原理图。它与 dc SQUID 的线路图（图 12-46）很相似。rf SQUID 线路亦分记数式(非磁通锁定式)和模拟式(磁通锁定式)两大类，以及数字-模拟组

合式。图 12-53 为磁通锁定式 rf SQUID 线路原理方框图。射频振荡器用来提供射频偏置电流，频率一般为 20～30MHz。谐振槽路的输出电压 V_{rf} 输入到射频前置放大器。该放大器必须是高输入阻抗的，以减少放大器输入端对谐振槽路的影响，并进行恰当的匹配。该放大器必须是低噪声的，以提高 rf SQUID 的灵敏度。V_{rf} 经 rf 放大器放大之后，我们只对高频信号的振幅感兴趣，故采用整流二极管和积分电路把高频成分滤掉，只保留低频成分。因为 V_{rf} 是经过低频振荡器进行调幅的，故进入锁相放大器的信号是经低频振荡器调制的 V_{rf} 振幅。低频振荡器同时作为锁相放大器的参考信号。锁定放大器输出的就是 $V_{rf}(t)$ 振幅值的准直流信号。再用直流放大器进行放大，若直接输入到计数装置，即可构成计数式 rf SQUID 线路。若经反馈电阻把反馈电流反馈到槽路电感上去，从而在 rf SQUID 环内产生补偿场，则构成磁通锁定式 rf SQUID 电路。槽路电感在该 rf SQUID 系统中同时还起到调制线圈和补偿线圈的作用。

第六节　噪声理论

一、概述

在本章上面各节中对约瑟夫森效应及其物理规律的讨论都仅涉及它们的理想行为，而没有考虑器件本征噪声、线路噪声以及环境噪声的影响。任何实际器件都不可避免地与各种噪声相联系。噪声理论对约瑟夫森器件的研究是极为重要的。约瑟夫森器件是一类高灵敏度器件，为提高其灵敏度，就必须研究与它相关的各种噪声的来源、性质及解决办法。为充分发掘器件的潜力，就必须研究器件灵敏度的物理极限，对器件的应用前景作出科学的估价。

约瑟夫森器件噪声理论的研究，对噪声理论本身的研究和发展也起了重要的推动作用。约瑟夫森器件已用来作为研究噪声理论的重要实验手段。它常被用来研究和建立噪声的量子理论，以代替经典噪声理论[34]。约瑟夫森器件作为高度非线性系统，已用来从实验上研究和观测混沌（chaos）现象[35]。SQUID 可用于测量当一个电阻温度低于 1K 时该电阻的噪声电压[36]，并用于研究 $1/f$ 噪声[37]。

噪声可大体上分为环境噪声（外部噪声）和体系噪声（即内部噪声）两大类。一切客观存在的外界非待测信号和干扰信号均可视作环境噪声，例如在空中传播的电磁波信号，电器设备、动力设备等发出的电磁干扰，地磁场以及多种形式的人工磁场等。我们总是想方设法减少环境噪声的影响，采用各种屏蔽、隔离措施。体系噪声包括电子器件的本征噪声、电路噪声等，对其噪声的来源和性质要作具体的分析。环境温度的起伏、温度梯度、环境产生的振动等也会使体系的噪声增大，有时也把这些环境的影响列入体系噪声之中。

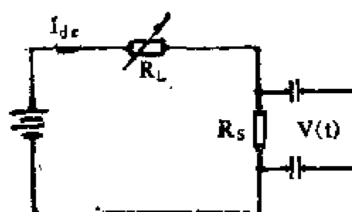


图 12-54　电阻 R_s 上噪声的测量线路示意图

就电子器件和线路而言，根据产生噪声的物理机制来分类，则主要分为三类。

1. 热噪声

热噪声又称作约翰逊（Johnson）噪声或尼奎斯特（Nyquist）噪声。图 12-54 线路中当 $I_{dc}=0$ 时，温度为 T 的电阻 R 上的直流电压 $V_{dc}=0$，但仍存在着热运动引起的噪声电压，方均噪声电压频谱密度为

$$S_V=\frac{d\overline{V^2}}{df}=4kTR \tag{12-184}$$

式中 $\overline{V^2}$ 为噪声电压方均值，k 为玻尔兹曼常数，T 为电阻 R 的绝对温度，S_V 表示单位频率带宽(1Hz)上的方均噪声电压。当频率 $f < 10^{10}$Hz 时，S_V 与频率无关，是在整个频段内连续均匀分布的，故有时被称作"白噪声"。电阻 R 上的热噪声也可以用噪声电流来等效地表示，方均噪声电流频谱密度为

$$S_I = \frac{d\overline{I}^2}{df} = \frac{4kT}{R} \tag{12-185}$$

2. 散粒噪声

又称作"Shot"噪声。它是当 I_{dc} = 常数 $\neq 0$ 时，电阻 R 上出现的噪声，它起因于在电场中作漂移的电荷的分立性，在低频时，散粒噪声的 S_V 和 S_I 分别为

$$S_V = 2eV_{dc} \tag{12-186}$$

$$S_I = 2eI_{dc} \tag{12-187}$$

当 I_{dc} 较小时，散粒噪声比热噪声小得多，往往可以略去不计。散粒噪声在低频时也与频率无关，也是一种"白噪声"。

3. 闪变噪声

即 $1/f$ 噪声，或称作"flicker"噪声。它是低频段噪声的主要形式。尽管对 $1/f$ 噪声做了大量研究工作，但是对 $1/f$ 噪声的起因尚未得出明确的结论。最近，郁明康和刘福绥[37]提出了关于金属中 $1/f$ 噪声的新物理机制：金属中局域电子的带有红外发散的扩散迁移引起 $1/f$ 噪声。他们的理论计算结果与实验符合得较好，对以前某些不好解释的实验现象作出了比较合理的解释。

闪变噪声（$1/f$ 噪声）的方均噪声电压频谱密度可写为

$$S_V(f) = \frac{d\overline{v}^2}{df} = A/f^\alpha \tag{12-188}$$

式中 A 为常系数，α 常取作 1，实际上对于不同材料的 α 值略有不同，常见的 α 值在 0.9 和 1.4 之间。

二、噪声对直流 I-V 特性曲线的影响

热噪声对单个约瑟夫森结 I-V 特性曲线可能产生影响，出现 I-V 曲线的"圆拱化"现象，如图 12-55 所示。这是首先由安德森和戈德曼(Goldman)[38]观测到的。该实验曲线表明，由于热噪声的存在，即使 $I < I_C$，也可以使结由零压态进入非零压态。当热涨落的能量 kT 与约瑟夫森耦合能 $(\hbar/2e)I_C$ 相比较，热涨落的能量不可忽略时，即热涨落参量

$$\gamma = \hbar I_C(T)/(ekT) \tag{12-189}$$

的值较小时，就会明显出现"圆拱化"现象。γ 值愈小，"圆拱化"现象愈严重。当 $\gamma < 3$ 时，约瑟夫森效应就完全被器件的本征热噪声所淹没。这就给出了观测约瑟夫森效应的限制条件；约瑟夫森临界电流 I_C 不能太小，在 4.2K 时，I_C 不能小于 0.3μA[39]。

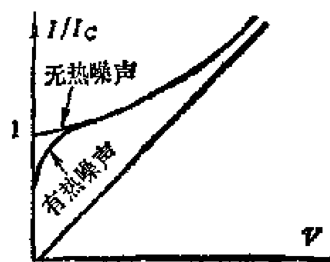


图 12-55 热噪声对约瑟夫森结直流 I-V 特性曲线的影响

我们现在来研究热噪声对 $\beta_c \ll 1$ 的电阻分路结（RSJ）I-V 特性曲线的影响。所得到的结果适用于 $\beta_c \ll 1$ 的具有电阻分路的小面积隧道结，亦适用于那些可用 RSJ 模型来描述的

点接触结和超导微桥。

根据电流偏置的 RSJ 模型等效电路理论，图 12-25(*b*) 所示的 $i_0-\bar{v}$ 关系曲线可写成

$$\bar{v}=\sqrt{i_0^2-1} \tag{12-190}$$

即

$$V=R(I^2-I_C^2)^{1/2} \tag{12-191}$$

当 $V>0$ 时，其动态电阻 R_d 为

$$R_d=\frac{\partial V}{\partial I}=R/\sqrt{1-(I_C/I)^2} \tag{12-192}$$

这是未考虑热涨落的情况。当考虑到分路电阻上的热噪声时，应引入噪声电流项。于是，方程(12-97)变为

$$\frac{\hbar}{2eR}\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t}=I-I_C\sin\varphi(t)+\tilde{I}(t) \tag{12-193}$$

式中 $\tilde{I}(t)$ 为电阻 R 上的热噪声所引起的噪声电流。

为求解方程(12-193)，必须知道噪声电流项的表达式。在经典极限，即 $eI_CR/k_BT\ll 1$ 时，可利用(12-185)式作为 $\tilde{I}(t)$ 的频谱密度表达式，即

$$S_I(\omega)=\frac{d\overline{[\tilde{I}(t)]^2}}{d\omega}=\frac{2k_BT}{\pi R} \tag{12-194}$$

式中 ω 为角频率，$\omega=2\pi f$。阿贝高卡和霍尔珀林 (Halperin)[40] 利用(12-194)和(12-193)式，计算得到直流 I-V 特性曲线，如图 12-56 所示。弗科 (Falco) 等人[39]利用 Nb-I-Pb 电阻分路隧道结做了非常细致的实验，与图 12-57 所示的理论计算结果符合得很好。

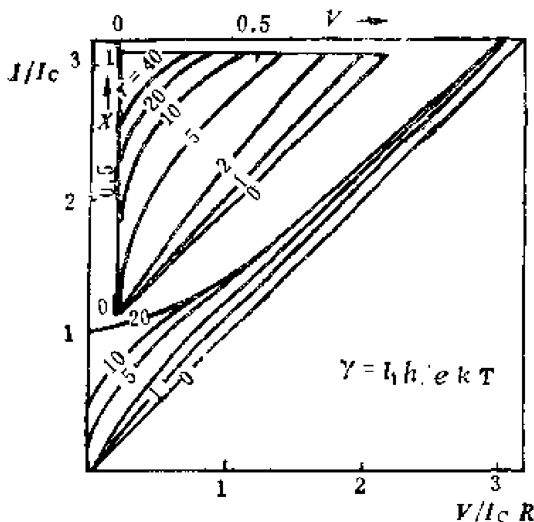


图 12-56 热噪声对直流 I-V 特性曲线影响的理论计算结果

在经典极限 $(eI_CR/kT\ll 1)$，利用(12-194)式，可得到方均噪声电压频谱密度为

$$S_V(\omega)=\left[1+\frac{1}{2}\left(\frac{I_C}{I}\right)^2\right]\frac{2kTR_d^2}{\pi R} \tag{12-195}$$

该式在 $\omega\ll\omega_0=2eV/\hbar$ 时成立。式中第一项代表 R_d 上热噪声引起的方均噪声电压频谱密度。第二项代表由于非线性器件的高频混频作用而附加的噪声，$(I_C/I)^2/2$ 为噪声混频系数。当 $I\gg I_C$ 时，$R_d\approx R$，动态电阻 R_d 变为线性电阻，(12-195)式中的第二项自然消失，变为

$$S_V(\omega)=\frac{2kTR}{\pi} \tag{12-196}$$

在量子极限 $(eI_CR/kT\gg 1)$，噪声电流项 $\tilde{I}(t)$ 的方均噪声电流频谱密度的完全表达式应写成

$$S_I(\omega)=(\hbar\omega/\pi R)\coth(\hbar\omega/2kT) \tag{12-197}$$

当 $kT \gg \hbar\omega$ 时，$S_I(\omega)$ 回到(12-194)式。当 $k_BT \ll \hbar\omega$，则 $S_I(\omega) \to \hbar\omega/\pi R$，即电阻 R 上的零点涨落引起的方均噪声电流谱密度。科克(Koch) 等人利用 (12-197) 式求解方程 (12-193)，得到

$$S_V(\omega) = \left[\frac{2kT}{\pi R} + \left(\frac{I_C}{I}\right)^2 \frac{eV}{\pi R}\coth\left(\frac{eV}{kT}\right)\right] R_d^2 \tag{12-198}$$

将(12-195)式与(12-198)式相比较，可以看出，第一项是一样的，(12-198)式中的第二项是对噪声混频系数 $(I_C/I)^2/2$ 的量子力学修正。当

$$eI_CR/kT \gg 1$$

时，并且 $1 \ll eV/kT \ll (eI_CR/kT)^2/2$ 时，由(12-198)式得到量子噪声极限：

$$S_V(\omega) = eV(I_C/I)^2R_d^2/\pi R = eI_C^2R^2/\pi(I^2 - I_C^2)^{1/2} \tag{12-199}$$

该式对于 $\beta_c = 2\pi I_CR^2C/\Phi_0 = 0$ 时成立，当 $\beta_c \leqslant 1$ 时，只要满足

$$\mathscr{K} = (e/kT)(\beta_c\Phi_0 j_c/2\pi c)^{1/2} \gg 1 \tag{12-200}$$

时，量子噪声极限亦成立。由(12-200)式可以看出，这对应于温度很低或 j_c 很高的情况。式中 j_c 为约瑟夫森临界电流密度，c 为单位面积结电容。

三、噪声对微波感应台阶(夏皮罗台阶)的影响

斯蒂芬 (Stephen)[41,42] 从理论上预言：本征噪声对微波感应台阶会产生两种影响。一是微波感应台阶的上、下肩处“圆拱化”，这与热噪声使结的直流 I-V 特性曲线“圆拱化”相类似。二是使微波感应台阶具有一定的倾斜度，不满足 $dI/dV = 0$。尽管热噪声使微波感应台阶高度 ΔI 变小、台阶宽度 ΔV 增大，但台阶的中心位置不变，如图 12-57 所示。汉科斯 (Henkels)和韦伯 (Webb)[43]从实验上证实了斯蒂芬的理论预言。

科斯 (Kose) 和沙利文[44]研究了外部噪声对微波感应台阶的影响。他们用噪声发生器对 Nb 点接触结施加噪声电流 $I_f(t)$，随着噪声电流方均根值 $\tilde{I}_f$ 的增大，台阶高度变小，但台阶斜率不变，如图 12-58 所示。外加微波频率 $f = 9.8\text{GHz}$，观测的是 $n = 1$ 台阶。当用噪声发生器对结施加噪声电压 $V_f(t)$ 时，随着噪声电压方均根值 $\tilde{V}_f$ 的增大，台阶变得更加倾斜，如图 12-59 所示，然而台阶的中心位置不变。$\tilde{V}_f = 0$ 时台阶具有一定倾斜度，是由于线路中已存在

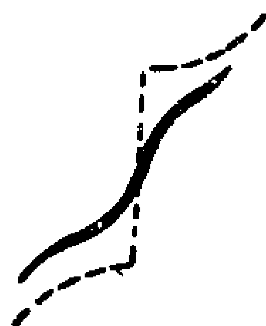


图 12-57　热噪声对微波感应台阶的影响

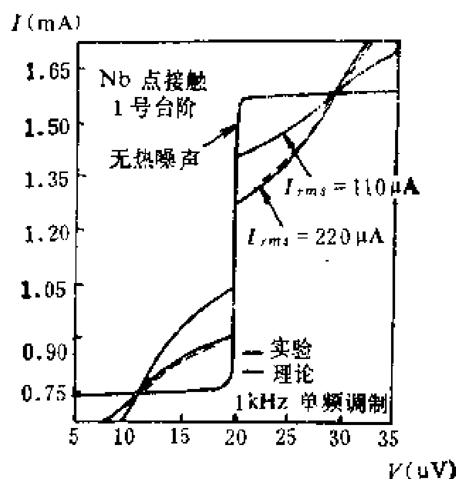


图 12-58　外加噪声电流使微波感应台阶“圆拱化”，台阶高度减小

一定的噪声电压。科斯和沙利文关于外部噪声对微波感应台阶影响的唯象理论与实验符合得很好，在他们的理论处理中内部噪声与外部噪声并无区别，因此他们的研究结果也应适用于内部噪声。许多实验表明，当台阶高度 $\Delta I \geqslant 20\mu A$ 时，只要认真隔离外部噪声，则微波感应台阶可以具有良好的垂直度和清晰的、非圆拱化的端部，内部噪声（本征噪声）的影响可以略去不计。

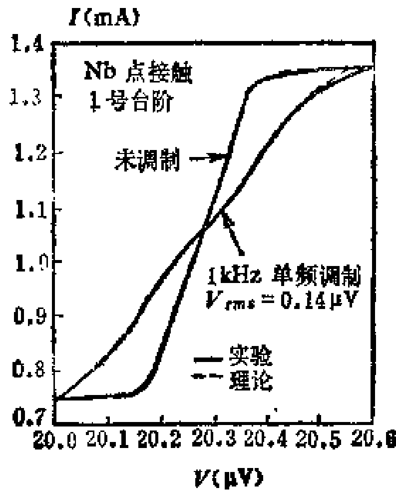


图 12-59　外加噪声电压使微波感应台阶变为倾斜

四、dc SQUID 的噪声理论

dc SQUID 具有非常高的灵敏度，它的噪声谱密度在趋向其灵敏度极限时，会先后涉及热噪声、散粒噪声和 $1/f$ 噪声。

我们首先来讨论 dc SQUID 的热噪声问题。dc SQUID 的热噪声来自双结中每个结上的分路电阻 R。当 $\beta_c \ll 1$ 时，利用本节前一部分的讨论结果，由(12-195)式，热噪声的方均噪声电压频谱密度为

$$S_V(f)=\left[1+\frac{1}{2}\left(\frac{I_C}{I}\right)^2\right]\frac{4kTR_d^2}{R} \tag{12-201}$$

分路电阻 R 上的热噪声对 dc SQUID 产生两方面影响：首先，它在 dc SQUID 上引起噪声电压；其次，它在 dc SQUID 环内引起环路噪声电流，从而产生磁通噪声。由于后者的影响较前者小一个数量级，我们暂且对后者忽略不计。

分路电阻 R 在 dc SQUID 上产生的噪声电压通过图 12-46 中所示的 L_TC_T 串联谐振槽路放大 Q 倍，于是谐振槽路输出端的方均噪声电压频谱密度为

$$\begin{aligned}S_V^{(t)} &\approx Q^2\left[1+\frac{1}{2}\left(\frac{I_m}{I}\right)^2\right]\frac{4kTr_d^2}{R}\\ &\approx \left[1+\frac{1}{2}\left(\frac{I_m}{I}\right)^2\right]\frac{4kT\omega^2L_T^2}{R}\end{aligned} \tag{12-202}$$

现在我们要考虑前置放大器的噪声。我们用 $S_V^{(p)}$ 表示前置放大器输入端短路时的噪声电压频谱密度，用 $S_I^{(p)}Q^4R_d^2$ 表示前置放大器的噪声电流流经源电阻 Q^2R_d 所产生的方均噪声电压频谱密度，于是总的方均噪声电压频谱密度为

$$S_V=S_V^{(t)}+S_V^{(p)}+S_I^{(p)}Q^4R_d^2 \tag{12-203}$$

我们定义磁通灵敏度（或磁通分辨率）为

$$\Delta\Phi=S_\Phi^{1/2} \tag{12-204}$$

式中 S_Φ 为磁通噪声功率谱密度，利用传输函数 $(\partial V/\partial \Phi_e)_{I_b}$ 的定义，我们有

$$S_\Phi=\frac{S_V}{(\partial V/\partial\Phi_e)_{I_b}^2} \tag{12-205}$$

于是(12-203)式可写成

$$S_\Phi=2\left\{\left[\left[1+\frac{1}{2}\left(\frac{I_m}{I}\right)^2\right]\frac{4kT\omega^2L_T^2}{R}+S_V^{(p)}+S_I^{(p)}\frac{\omega^4L_T^4}{r_d^2}\right]\Big/\left(\frac{\partial V_T}{\partial\Phi_e}\right)^2\right\} \tag{12-206}$$

前置放大器的噪声温度可做到 $1K$ 左右，对于工作于 $4K$ 的 dc SQUID，可略去(12-206)式中的前置放大器对噪声的贡献，再利用(12-157)式，于是(12-206)式可化简为

$$S_{\phi} \approx 16kTL^2/R \tag{12-207}$$

对于实用的 SQUID，无论 dc SQUID 还是 rf SQUID，总要把待测信号通过输入线圈送进 SQUID 环上去。输入线圈中的最小可检测电流为

$$\Delta I_i = \frac{S_{\phi}^{1/2}}{M_i} \tag{12-208}$$

式中 M_i 为输入线圈电感 L_i 与 SQUID 电感 L 的互感系数

$$M_i = \alpha^2 L_i L$$

α 为输入线圈和干涉器之间的耦合系数。

与最小可检测电流 ΔI_i 相应的最小可检测能量为

$$\frac{1}{2} L_i(\Delta I_i)^2 = \frac{S_{\Phi}}{2\alpha^2 L} \tag{12-209}$$

为了便于比较不同 SQUID 系统的本征灵敏度，我们定义：

$$\frac{\varepsilon}{1\text{zH}} = S_{\Phi}/2L \quad 单位: J/\text{Hz}$$

为 SQUID 的能量分辨率。由(12-207)式，dc SQUID 的能量分辨率为

$$\frac{S_{\Phi}}{2L} \approx \frac{8kT}{R/L} \tag{12-210}$$

Tesche 和 Clarke[33,45] 仔细研究了由两个无回滞电阻分路结构成的 dc SQUID 的噪声理论。尽管理论计算是在 $\beta_c = 0$ 的假定下完成的，但其结果对于 $\beta_c = 1$ 的情况亦基本适用。由

$$\beta_c = \frac{2\pi I_C R^2 C}{\Phi_0} = 1$$

和

$$\beta = 2LI_C/\Phi_0 = 1$$

(12-210)式可写成

$$\frac{S_{\Phi}}{2L} \approx \frac{8kT}{R/L} \approx 8kT(\pi LC)^{1/2} \tag{12-211}$$

该式指出了提高 dc SQUID 能量分辨率的方向。在 T 固定不变的情况下，要尽量减小结面积。

科克等人根据零点涨落的极限灵敏度计算结果，提出在最佳偏置条件下，dc SQUID 能量分辨率的量子极限为

$$\frac{S_{\Phi}}{2L} \approx \hbar$$

在表 12-1 中，给出了五种薄膜 dc SQUID 的参量和性能指标[34]。

现在，我们简单讨论一下 dc SQUID 的 $1/f$ 噪声。随着 dc SQUID 能量分辨率的不断提高，不仅要了解白噪声的物理规律，而且需要了解 $1/f$ 噪声。克拉克等人[51]提出了关于约瑟夫森隧道结的 $1/f$ 噪声理论，认为由于温度的涨落引起临界电流的涨落，从而导致电流偏置隧

表 12-1 薄膜 dc SQUID 的性能

类　型	隧道结圆柱型	隧道结平面型	隧道结平面型	隧道结平面型	微桥平面型
作者	J. Clarke 等 (1976)[46]	R. Koch 等 (19)[47]	R. F. Voss 等 (1980)[48]	M.B.Ketchen 等 (1979)[49]	R. F. Voss (1980)[50]
结面积(μm^2)	10^4	10^2	1	10	—
$R(\Omega)$	0.8	7	30	2	40
L(nH)	1	1.2	1	0.0115	0.1
T(K)	4.2	4.2	{4.2 1.6	{4.2 1.8	4.2
$S_\Phi/2L$ (计算)(10^{-30}J/Hz)	0.6	0.08	{0.015 0.006	0.0027 0.0011	0.0012
$S_\Phi/2L$ (实验)(10^{-30}J/Hz)	2	0.18	{0.025 (37h) 0.011 (17h)	0.003 (5h) 0.003 (5h)	0.002 (3h)

道结的电压噪声 ($1/f$ 噪声)。根据这个临界电流的温度涨落模型，克拉克[34]、凯特钦 (Ketchen)[52]、特斯柴 (Tesche)[53] 等人对 SQUID 的 $1/f$ 噪声作出了若干理论预言。然而从实验上测出 dc SQUID 的 $1/f$ 噪声[46](如图 12-60 所示)比理论预言大 1～2 个数量级。科克等人[54]采用两种不同的测试方法，把临界电流的 $1/f$ 噪声与 $1/f$ 磁通噪声区分开来，发现起因不明的 $1/f$ 磁通噪声在平面型薄膜 dc SQUID 的 $1/f$ 噪声中占主导地位。最近，斯科菲尔德 (Scofield) 等人[55]证明，温度涨落不是室温金属膜 $1/f$ 噪声的来源，罗杰斯 (Rogers) 和比尔曼 (Buhrman)[56] 根据他们的实验结果提出了新的电导涨落模型，认为约瑟夫森隧道结以及隧道结型 dc SQUID 中的 $1/f$ 噪声是由隧道电导的涨落引起的，隧道势垒高度的涨落导致隧道势垒电导的涨落，而与温度涨落无关。总之，dc SQUID 的 $1/f$ 噪声问题的研究近来相当活跃，这是一个尚未很好解决的课题。

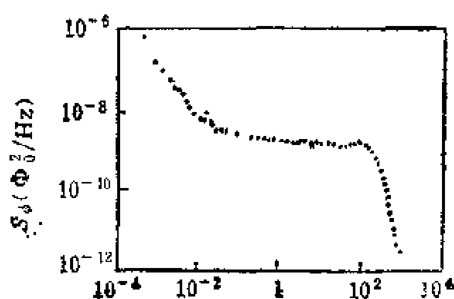


图 12-60 圆柱形 dc SQUID 的 S_Φ-f 实验曲线

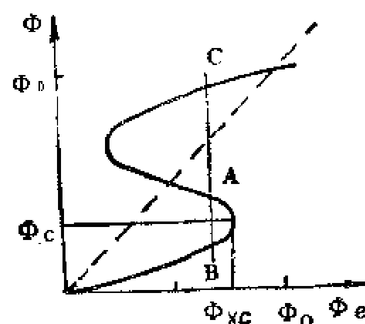


图 12-61 rf SQUID 本征噪声的物理机制示意图

五、rf SQUID 的噪声理论

有关 rf SQUID 的噪声理论建立的较早[56,57,58]，理论与实验也符合得比较好。rf SQUID 噪声的研究中，目前还只是限于热噪声。rf SQUID 的噪声主要包括三部分：rf SQUID 的本征噪声、谐振槽路噪声和前置放大器噪声。

1. rf SQUID 的本征噪声

工作于回滞模式的 rf SQUID。当不考虑热涨落时，在 $\phi_e = \phi_{eC}$ 处发生磁通量子态跃迁，跃迁几率为 1。当考虑热涨落的影响时，则跃迁可能在 $\phi_e < \phi_{eC}$ 时提前发生，如图 12-61 所示。这就是 rf SQUID 本征噪声的物理机制。Kurkijarvi[56] 证明，在热涨落的影响下，发生跃迁的 ϕ_e 值分布宽度为

$$\sigma = (3\pi/2\sqrt{2})^{2/3}\sigma_0 LI_C(k_BT/\phi_0 I_C)^{2/3} \tag{12-212}$$

当 $T = 4\text{K}$、$L = 10^{-9}\text{H}$、$LI_C = \Phi_0$ 时，$\sigma \approx 0.13\Phi_0$。这引起两种后果：

(1) 引起 V_{rf} 的涨落

将谐振槽路输出电压 V_T 的涨落折合成等效本征磁通噪声功率谱密度为

$$S_\phi^{(i)} \approx 1.3\frac{(LI_c)^2}{\omega_{rf}}\left(\frac{2\pi k_BT}{I_C\Phi_0}\right)^{4/3} \tag{12-213}$$

这就是 rf SQUID 的本征噪声。

(2) 引起 V_{rf}-I_{rf} 曲线的平台变倾斜及拐点"圆拱化"

如图 12-62 所示。由于热涨落的影响，使得当 I_{rf} 增大时达到A点之前即可能发生磁通量子跃迁，从而使 V_{rf}-I_{rf} 曲线在A点之前偏离线性关系，导致拐点的圆拱化。进入 AB 段之后，由于热涨落的影响，磁通量子跃迁可能提前发生，愈接近B点，这种倾向愈突出，从而导致 AB 平台变斜，其斜率为

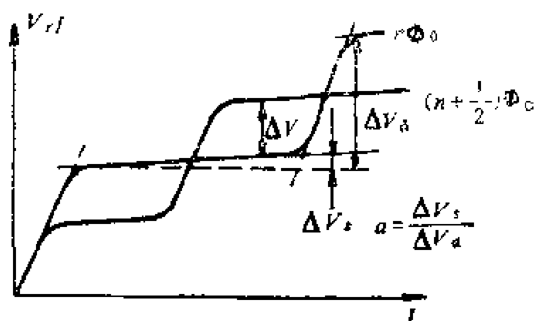


图 12-62 考虑热涨落时 rf SQUID 的 V_{rf}-I_{rf} 关系曲线

$$\alpha = \frac{\Delta V_s}{\Delta V_0} \tag{12-214}$$

可以证明[58]，α 与 $S_\phi^{(i)}$ 之间满足关系式

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \approx S_\phi^{(i)}\omega_{rf}/\pi\Phi_0^2 \tag{12-215}$$

由于 α 通常并不大($\alpha < 0.2$)，故上式可改写成

$$S_\phi^{(i)} \approx \frac{\pi\alpha^2\Phi_0^2}{\omega_{rf}} \tag{12-216}$$

α 可由实验曲线上测出来，于是利用该式可方便地求出 rf SQUID 的本征噪声。

2. rf 谐振槽路的噪声

L_TC_T 并联谐振槽路的等效槽路电阻 R_T 上的热噪声在 L_T 内附加电流噪声，从而使射频电流偏置点发生涨落。由于噪声使 V_{rf}-I_{rf} 曲线中的平台变倾斜，$dV_{rf}/dI_{rf} \neq 0$，从而导致谐振槽路噪声项。谐振槽路的等效磁通噪声功率谱为

$$S_\phi^{(tc)} = \frac{4\pi\alpha^2 kT_eL}{\omega_{rf}} \tag{12-217}$$

式中 T_e 为谐振槽路的噪声温度，若使用室温前置放大器，则 $T_e \approx 200\text{K}$。

3. 前置放大器噪声

前置放大器的等效磁通噪声功率谱密度为

$$S_\Phi^{(p)} \approx \frac{2\pi\alpha k T_N^{(p)} L}{\omega_{rf}} \tag{12-218}$$

式中 $T_N^{(p)}$ 为前置放大器的有效噪声温度。

4. rf SQUID 的总噪声

rf SQUID 的总磁通噪声功率谱密度 S_Φ 应为

$$S_\Phi = S_\Phi^{(i)} + S_\Phi^{(te)} + S_\Phi^{(p)} \tag{12-219}$$

当 rf SQUID 工作于磁通锁定方式时，还应加上反馈回路的噪声。另外，实用的 rf SQUID 还应把输入回路的噪声考虑进去。因为反馈回路噪声和输入回路噪声与具体使用情况关系密切，不便于作普遍性的考虑，此处暂不列入 rf SQUID 的总噪声之中。

利用(12-216)、(12-217)和(12-218)式，(12-219)式可写成

$$S_\Phi = \frac{1}{\omega_{rf}}(\pi\alpha^2\Phi_0^2 + 4\pi\alpha^2 k T_e L + 2\pi\alpha k T_N^{(p)} L) \tag{12-220}$$

于是，rf SQUID 的能量分辨率(即能量灵敏度)为

$$\frac{\varepsilon}{1\text{Hz}} = \frac{S_\Phi}{2L} = \frac{1}{\omega_{rf}}\left(\frac{\pi\alpha^2\Phi_0^2}{2L} + 2\pi\alpha^2 k T_e + \pi\alpha k T_N^{(p)}\right) \tag{12-221}$$

该式指出了提高 rf SQUID 能量分辨率的方向。提高射频偏置的工作频率 ω_{rf}，可以提高能量分辨率。但是这往往导致前置放大器有效噪声温度 $T_N^{(p)}$ 的提高。采用工作于低温（例如液氦温度)的前置放大器，可以有效地降低 $T_N^{(p)}$ 和 T_e，这是一个值得重视的努力方向。

我们在这里举两个例子。

使用室温前置放大器的 rf SQUID，其典型参数如下：$\alpha \approx 0.2$，$L \approx 10^{-9}$H，$\omega_{rf}/2\pi \approx 30$ MHz，$T_e \approx 200$K，$T_N^{(p)} \approx 50$K，代入公式，即可得到

$$S_\Phi^{(i)}/2L \approx 2 \times 10^{-30}\text{J/Hz}$$
$$S_\Phi^{(te)}/2L \approx 6 \times 10^{-30}\text{J/Hz}$$
$$S_\Phi^{(p)}/2L \approx 4 \times 10^{-30}\text{J/Hz}$$
$$S_\Phi/2L \approx 12 \times 10^{-30}\text{J/Hz}$$

换算成磁通分辨率，

$$\Delta\Phi = S_\Phi^{1/2} \approx 8 \times 10^{-5}\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$$

Long 等人[55]把工作频率提高到 $\omega_{rf}/2\pi = 430$MHz，使用了 GaAs 场效应管构成工作于 4.2K 的低温前置放大器，得到 $T_e \approx 4$K，$T_N^{(p)} \approx 5.5$K。他们所测量得到的参量为 $\alpha \approx 0.088$，$L = 0.5$nH，$L_T = 40$nH，$Q \approx 50$，代入公式，即可得到

$$S_\Phi^{(i)}/2L \approx 3.86 \times 10^{-32}\text{J/Hz}$$
$$S_\Phi^{(te)}/2L \approx 2.1 \times 10^{-34}\text{J/Hz}$$
$$S_\Phi^{(p)}/2L \approx 3.4 \times 10^{-32}\text{J/Hz}$$
$$S_\Phi/2L \leqslant 4 \times 10^{-32}\text{J/Hz}$$

换算成磁通分辨率，

$$\Delta\phi = S_\Phi^{1/2} = 3 \times 10^{-6}\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$$

可以看出，rf SQUID 的磁通分辨率主要决定于本征噪声，而谐振槽路的噪声和前置放大器的噪声可以略去。

第七节 器件的类型

一、概述

约瑟夫森器件主要有三种类型：薄膜隧道结、超导微桥和点接触结。

从实际应用的角度来看，对约瑟夫森器件的共同要求是：(i) 具有符合使用要求的结参量，(ii) 结参量的稳定性好，能够耐热循环及机械振动，可长期使用；(iii) 结参量的一致性好，这对于结列阵及积成电路尤为重要。

在 60 年代至 70 年代中期，由于点接触结的制作工艺比较简单，比较容易实现超导磁强计及高频应用对结参量的要求 ($\beta_c \leqslant 1$, I_c 为 μA 量级，结电容小)，因此，点接触结在超导电子学应用中起过重要的作用。制作隧道结和超导微桥，必须使用镀膜设备，工艺程序比制备点接触结要复杂得多。因此，直至70年代中期，隧道结和超导微桥主要用于器件物理的基础研究。

从 70 年代中期起，局面发生了根本性的变化。美国的 IBM、Bell 等大公司的研究实验室以约瑟夫森结积成电路在计算机中的应用为研究目标，把半导体积成电路平面工艺有效地引入到薄膜隧道结及超导微桥的制作之中，使薄膜型约瑟夫森器件的制作技术取得突飞猛进的发展并日臻完善。小面积、高电流密度的铅合金结及铌隧道结的研制成功，使得隧道结的性能达到和超过点接触结。超导微桥的桥区尺寸已可达到 $0.1 \times 0.1\mu m^2$ 以下，并且出现了厚差桥、垂直桥等，使超导微桥的性能不断改善。

近几年来，高 T_c 材料(指 $T_c > 10K$ 的超导材料)开始应用于隧道结及超导微桥的研究之中，开辟了在 $T \geqslant 10K$ 的温区使用约瑟夫森器件的前景，并且有可能利用密闭循环随机微型制冷机来提供约瑟夫森器件的低温工作条件。这显然对于超导电子学的推广使用是极为有利的。

本节仅对约瑟夫森结的类型、结构作一简单的介绍，将不涉及具体的制结工艺。

二、薄膜隧道结

1. 超导薄膜材料的选择

表 12-2 薄膜隧道结可用的超导材料

材料		临界温度 T_C(K)	超导能隙* Δ(0) (mev)	相干长度 ξ(0) (Å)	力学性质	衬底温度	薄膜制作方法
低 T_C	Al	1.2	~0.21	~16000	软	室温	热蒸发
	In	3.4	0.51	≤3600	软	室温	热蒸发
	Sn	3.7	0.56	≤2300	软	≤−20℃	热蒸发
	Ta	4.5	0.68	450	硬	加热	电子枪
	Pb/Pb 合金	7.2	1.35	≤800	软	室温	热蒸发
	Nb	9.3	1.5	≤400	硬	>300℃	溅射，电子枪
	Nb-Ti	7—10	(1.5)	~30–50	硬	加热	电子枪
高 T_C	Mo-Re	15	(2.3)	~50	硬	>500℃	溅射
	NbN	16	(2.4)	~40	硬	>500℃	反应溅射；反应电子枪
	V_3Si	16.9	2.5	~30	硬	>500℃	电子枪
	Nb_3Sn	18.3	3.3	~30	硬	>500℃	电子枪，溅射
	Nb_3Ge	23.3	3.9	~30	硬	>500℃	溅射，电子枪

* 有括号的是由 BCS 理论计算得到，其他的是由实验得到。

薄膜隧道结及超导微桥可选用的超导材料列于表 12-2 中[60]。Al、In、Sn、Pb 为软材料，用普通的电阻加热蒸发的方法即可获得超导薄膜。Pb 膜可方便地使用于 4.2K（一个大气压下的液氦温度）。Al、In、Sn 等采用简单的机械真空泵减压降温的方法即可达到超导转变温度，很适于研究结参量随温度的变化。这些软材料的相干长度较长，对超导微桥的尺寸要求不苛刻。它们的共同缺点是力学性能差，再结晶温度低，在室温至低温的热循环中容易损坏，Pb 合金结[61]具有比较良好的热循环性能，Pb 合金隧道结是软材料中能适合于实际使用的佼佼者。

Nb 为单质材料中 T_c 最高者。力学性能良好，相干长度在硬材料中是最长的。Nb 隧道结及Nb 超导微桥均可经受多次热循环。目前 Nb 隧道结在超导电子学应用中占有重要地位。

2. 隧道势垒的类型

约瑟夫森隧道结的势垒层分为两大类。第一类是由下电极的表面自身生长的氧化物绝缘层，具体氧化方法有自然氧化、热氧化、直流辉光放电氧化、射频辉光放电氧化等。第二类是人工势垒层，即在下电极的表面上人工制作势垒材料，例如半导体势垒（单晶 Si 或多晶 Si 并使其具有一层 SiO_2、光敏半导体材料 CdS 等）。或蒸上一薄层 Al，再使其上表面变成 Al_2O_3。关于隧道结势垒层的制备方法、势垒成分及结构的分析、势垒与结参量的关系等都已做过大量的研究工作，此处不再赘述。

3. 结几何图形的构成

根据结几何尺寸和精度的要求，可选用下述三种方法。

（1）金属掩模板

将已加工好的金属掩模板紧贴到衬底上，蒸发淀积之后，可构成与模板相同的几何图形。此方法适用于结尺寸大于 0.1mm。精度要求不高于 10μm 的情况。

（2）普通光刻

该方法适用于结尺寸为 2—200μm、精度要求为 1μm 左右的情况。近几年来人们更倾向于选用图 12-63 所示的剥离光刻技术（Liftoff Lithography）。因为用这种技术可获得线条较细、边界整齐的图形。该技术的关键是在光刻胶显影之后，要求边缘不仅要陡峭，而且要有负的斜度（参见图 12-63）。只有这样，在蒸镀超导膜时光刻胶边缘处不沾连，从而在把光刻胶及其上面的超导膜一起剥离掉时，使要保留的部分不被撕扯而完好地保留下来。

（3）电子束曝光和离子刻蚀

该方法适用于结尺寸为 0.1—2μm 的情形。普通光刻以紫外光（波长约 0.4μm）为光源，由

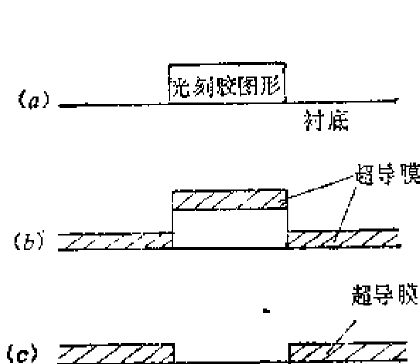


图 12-63　剥离光刻工艺示意图

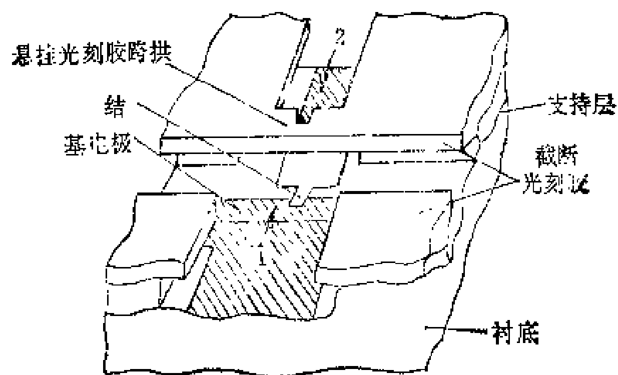


图 12-64　斜向蒸发法制作小面积隧道结示意图
图中箭头 1，2 代表先后两次斜向蒸发的方向

于光的衍射效应，因此分辨率很难优于 1μm。电子束焦斑很细、波长很短，比较容易刻出 0.1—0.5μm 宽的线条。

目前最细的超导膜线条已可做出长×宽×厚为 400 × 300 × 300(Å)^3 的膜。当膜宽度小于 500Å 时，这时的超导膜的厚度就是个不可忽略的因素，膜就由平面的二维结构变成必须考虑膜厚度的三维结构。由于 500Å 这个尺寸已小于一些材料的伦敦穿透深度，因而会导致寄生动态电感的增大。结尺寸小到如此程度时，散粒噪声也变得显著增大。因此可以说，500Å这个尺度，已接近于约瑟夫森结的极限尺寸。

离子刻蚀技术也是制做亚微米尺寸约瑟夫森器件的重要手段，这种干法刻蚀技术可以获得更加清晰的图形。

4. 小面积隧道结

在 SQUID 应用及毫米、亚毫米波器件应用中，要求约瑟夫森结的电容小、*RC* 乘积小。采用新的小面积隧道结制作技术，已能满足这些要求。

制作结面积为 0.5μm^2 甚至 0.1μm^2 以下的小面积隧道结，通常要采用斜向蒸发技术。先用精细光刻技术构成悬挂光刻胶跨拱，然后采用两次不同方向的斜向蒸发，在重迭部分构成仅约 0.1～0.2μm^2 的小面积隧道结，如图 12-64 所示[61]。另一种更巧妙的小面积隧道结是所谓“边缘对准”型小面积隧道结[62]，如图 12-65 所示。在用精细光刻技术制好了悬挂光刻胶跨拱之后，先用垂直正向蒸发的方法制出基电极。然后用斜向蒸发法复盖一层锗，这层锗把基电极边缘以外的部分都复盖住了，它是用来隔离上电极与基电极的。在下电极的边缘处制作好势垒层，然后沿另一斜射方向蒸上电极。上电极在基电极的边缘处与基电极构成小面积隧道结。这种小面积隧道结的面积可小于 0.1μm^2。这样作出的小面积隧道结其性能显然优于点接触结。

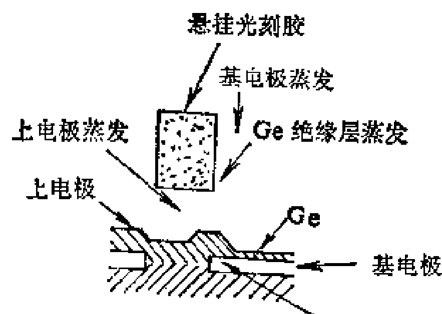


图 12-65 “边缘对准”型小面积隧道结示意图

三、超导微桥

要制做出高质量的超导微桥，需要满足三个比较苛刻的条件：(i) 桥区尺寸短于相干长度；(ii)具有尽量大一点的正常电阻；(iii)散热要好，过剩准粒子电流要小。这三个要求往往是相互矛盾的，于是只好采取折衷方案。

超导微桥基本上可分为三大类。

1. 二维超导微桥

由厚度均匀的超导薄膜用光刻方法做出一个收缩区，就构成所谓“等厚桥”或戴姆(Dayem)桥，如图 12-66(*a*) 所示。这种桥的自热效应比较严重，性能往往不好。

2. 三维超导微桥

(1) 厚差桥　将桥区的膜厚度减薄，可适当提高结电阻，减小结的临界电流。两岸仍比较厚，利于散热和降低过剩准粒子电流。厚差桥如图 12-66(*b*) 所示。具体的厚差桥制做方法有多种，图 12-67 为边缘型厚差桥的制作方法示意图。先在衬底上用光刻方法作出约几百埃高度的台阶，然后用等厚桥的方法制出微桥，再用离束刻蚀法斜向刻蚀，使桥的台阶区减薄，从而构成台阶型厚差桥，这种桥又称作“短桥”。

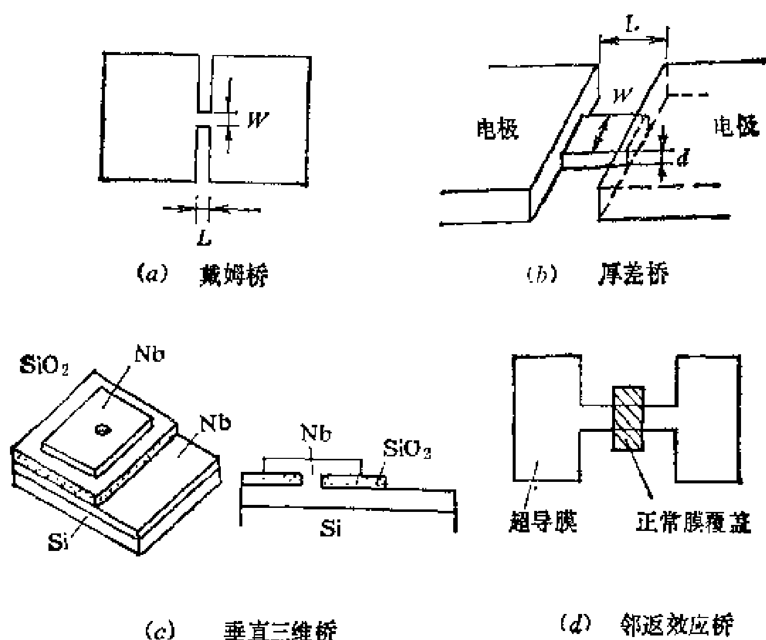


图 12-66 超导微桥的各种类型

(2) 垂直型三维桥

图 12-66(*c*) 为垂直型三维桥[63]。两层厚度约为 1500—4000Å 的 Nb 膜被一层 500～1000Å 厚的 SiO_2 绝缘层分开，在绝缘膜中有一个直径为 1000～2000Å 的针孔，使上下 Nb 膜连接起来。这种结构很象是一个 Nb 点接触结。

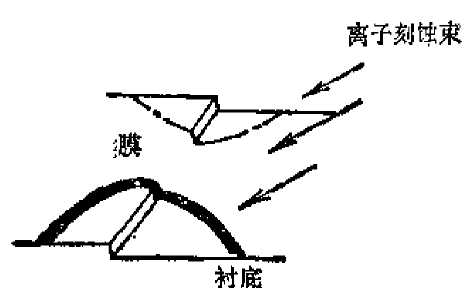


图 12-67 边缘型厚差桥制作方法示意图

3. 邻近效应桥

与超导膜相邻的正常金属和半导体可呈现弱超导性，即呈现超导邻近效应。邻近效应桥又称作诺塔瑞斯（Notarys）桥，如图 12-66(*d*)示所。由于超导邻近效应区的相干长度增大，通常可达 0.5μm 以上，因此邻近效应桥的桥区尺寸比较容易达到要求，对于那些高 T_c 材料，相干长度很短，往往要做成邻近效应桥。

四、点接触结

点接触结的最大优点是制做方便，结电容和结电感都比较小，临界电流密度高，比较容易满足 SQUID 及高频应用对结参量的要求。由于触点压力易受机械振动、热循环等外界影响，容易导致结参量的不稳定性。

点接触结主要有螺钉式点接触结和触须式点接触结两种。通常选用 Nb 为超导材料电极。

1. 螺钉式点接触结

尖顶 Nb 螺钉和平顶 Nb 螺钉经精密机械加工之后，再将尖顶 Nb 螺钉电解腐蚀，Nb 平台通常要经过光学抛光及热氧化(亦可不用氧化)，即可构成螺钉式点接触结。触点压力往往是先在室温下预调节，再在低温下精细调节。在积累了足够的实验经验之后，亦可做到在室温下预调之后，即可用锁定螺母将螺钉锁紧，低温下不用再调节[64]。螺钉式点接触结的结构可参看图 12-68*a*。

2. 触须式点接触结

触须式点接触结的结构如图 12-68(b) 所示[70]，这是一种固定式点接触结。选择一种线涨系数与 Nb 丝非常相近的玻璃毛细管，将经过化学腐蚀处理的带有尖顶的细铌丝放入毛细管内，从另一端再插入具有平台的细铌丝，小心地调节其接触电阻。利用 CO_2 激光器的激光束将毛细管与铌丝封接起来，构成固定式点接触结。封接过程是真空环境下完成的。这种点接触结特别适用于毫米、亚毫米波混频器。

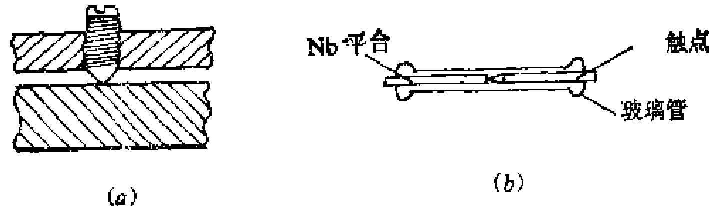


图 12-68

(a) 螺钉式点接触结；(b) 触须式点接触结

点接触结的触点面积及形状都是难以测定的，因而其器件物理机制也就难于进行研究。从点接触结的 I-V 特性来看，有的呈现为“隧道型”，有的呈现为“微桥型”，或者处于两者之间。从实用的观点来看，点接触结容易制作，其高频特性是相当出色的，采取适当措施之后亦可具有相当长的使用寿命。在单结使用的场合(例如 rf SQUID 或毫米波混频器等高频器件)，仍是一种很适用的约瑟夫森器件。在多结或积成电路应用中，点接触结则是不适用的。

五、dc SQUID 的结构

我们仅在这里介绍两种具有代表性的 dc SQUID 的结构。

图 12-69 为克拉克等人[65]研制的薄膜隧道结 dc SQUID 的结构示意图。 Nb-NbO_x-Pb 隧道结做在直径为 3mm 的石英管壁上，结面积为 $75 \times 150\mu m^2$，这样大的结面积一定使结的 I-V 曲线出现回滞。为使 $\beta_c \leqslant 1$，用 Au 膜构成分路电阻($R \approx 0.5\Omega$)。用蒸镀在石英管外壁上的铅环带构成双结 SQUID 超导环。调制和反馈线圈放在石英管内，输入线圈亦可放入石英管内(图中未画)。用 L_TC_T 串联谐振槽路位 C_T 与室温前置放大器相耦合匹配。该 dc SQUID 的实用线路方框图画在图 12-46 中。该 dc SQUID 的能量分辨率 $\varepsilon/1Hz = 2 \times 10^{-30}J/\sqrt{Hz}$。

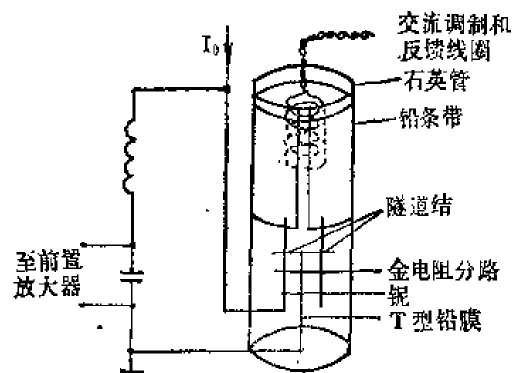


图 12-69 薄膜隧道结 dc SQUID 的结构

图 12-70 为高 T_c 邻近效应桥 dc SQUID 的结构及制作程序示意图。在蓝宝石衬底上先做成一个 Si 台阶。高 T_c Nb_3Ge 膜以斜向蒸到衬底及 Si 膜上，要保证 Nb_3Ge 膜 Si 台阶处是断开的。然后蒸上一层 Cu 膜，亦用斜向蒸发，要保持 Cu 膜在台阶处连续。用电子束曝光技术在台阶附近制出两条光刻胶，见图 12-70(a)。然后进行离子束刻蚀，于是形成图 12-70(c)所示的 Nb_3Ge-Cu-Nb_3Ge 邻近效应桥(台阶边缘型)双结 dc SQUID。在 2.2K 时该 dc SQUID 的能量分辨率 $\varepsilon/Hz = 2 \times 10^{-33}J/1Hz$。

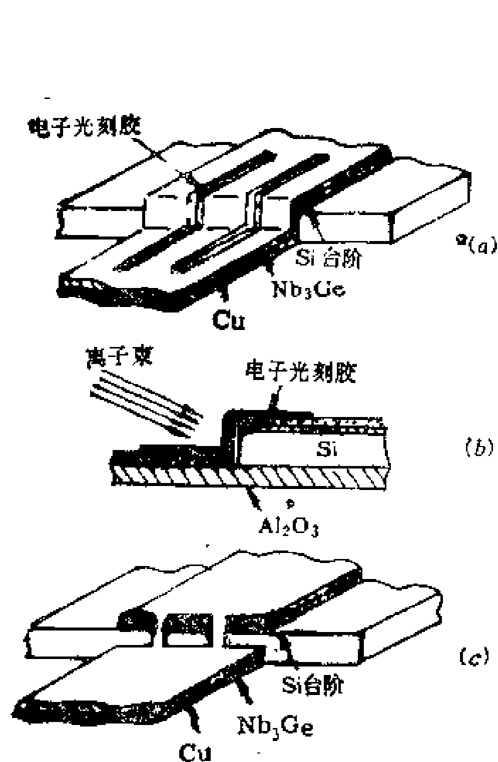


图 12-70 高 T_c 邻近效应桥 dc SQUID 的制作程序及结构

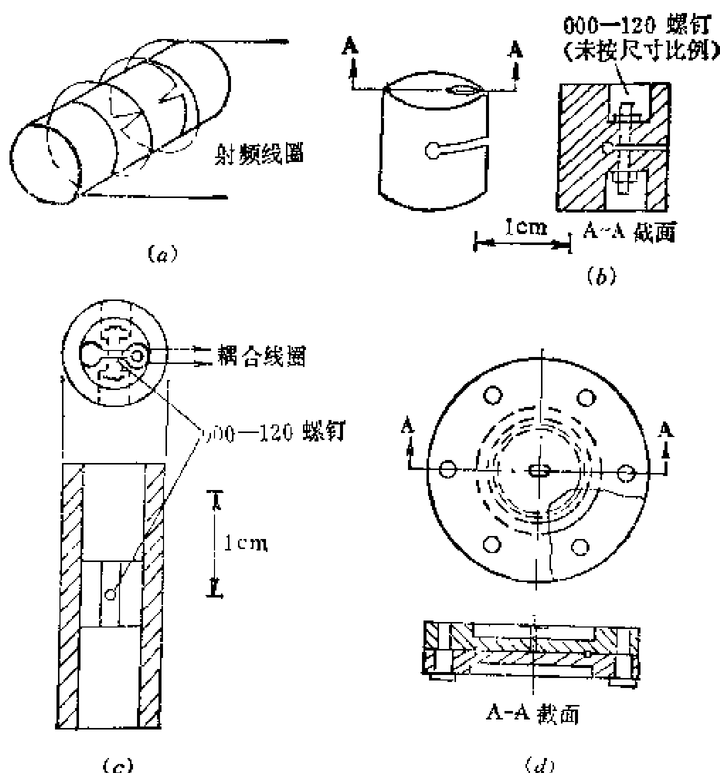


图 12-71 几种 rf SQUID 的结构

六、rf SQUID 的结构

图 12-71 为几种 rf SQUID 的结构示意图。图 12-71(*a*) 为薄膜结构[66~67] rf SQUID。图 12-71(*b*)为两螺钉 Nb 点接触 rf SQUID[68]。双孔结构 (*c*)使得 rf SQUID 的电感下降，这种结构的 rf SQUID 从 1970 年起就成功地投人实际使用。图 12-71(*d*) 为螺旋管型点接触 rf SQUID[69]，它具有良好的全超导屏蔽性能，可很好地抗外界干扰信号。这种螺旋管型（或称环型）超导环路使得这种 rf SQUID 的电感进一步下降。另外，美国 SHE 公司的混合型 rf SQUID 结构也是一种环型结构超导闭合环路，所用的约瑟夫森器件是 Nb-Si-Nb 小面隧道结，是目前最先进的 rf SQUID 商品中所使用的器件结构形式。

参 考 文 献

[1] B. D. Josephson. Phys. Lett., 1(1962) 251
[2] B. D. Josephson. Rev. Mod. Phys., 36(1964) 216
[3] B. D. Josephson. Adv. Phys. 14, (1965)419
[4] P. W. Anderson and J. M. Rowell. Phys. Rev Lett., 10(1963)230
[5] J. M. Rowell. Phys. Rev. Lett., 11(1963)200
[6] D. N. Langenberg, D. J. Scalapino, and B. N. Taylor. Proc. IEEE 54(1966)560
[7] S. Shapiro. Phys. Rev. Lett., 11(1963) 80
[8] M. D. Fiske. Rev. Mod. Phys., 36 (1964)221
[9] I. Giaever. Phys. Rev. Lett., 22(1965) 904
[10] I. K. Yanson, V. M. Svitunov, and I. M. Dmitrenko. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 48(1965) 976, Sov.

Phys. JETP, 21(1965) 976
[11] J. Mygind et al., in SQUID'80, 907, ed. by H.D. Hahlbohm and H. Lubbig, Walter de Gruyter, Berlin, 1981.
[12] 蔡建华等著. 量子统计的格林函数理论,科学出版社(1983)
[13] R. P. Feynman, The Feynman Lectures on Physics, vol. III Chap. 21, Addison-Wesley (1965)
[14] V. Ambegaokar and A. Baratoff. Phys. Rev. Lett., 10(1963) 486 Erratum, ibid11 (1963) 104
[15] E. P. Balsamo et al., Phys. Rev., B10(1974) 1881
[16] T. A. Fulton and D. E. McCumber. Phys. Rev., 175(1968) 585
[17] D. J. Scalapino, in Tunneling Phenomena in Solids Chap. 32, ed. by F. Burstein and S. Lundqvist
[18] C. S. Owen and D. J. Scalapino. Phys. Rev., 164(1967) 538
[19] A. Barone and G. Paterno. Physics and Applications of the Josephson Effect Chap. 5, John Wi ley & Sons 1982
[20] A. Barone and G. Paterno. ibid Chap. 8
[21] R. E. Eck, D. J. Scalapino, and B. N. Tayler. Phys. Rev. Lett., 13 (1964) 15
[22] W. C. Stewart. Appl. Phys. Lett., 22(1968) 277
[23] D. E. McCumber. J. Appl. Phys., 39(1968) 3113
[24] D. B. Sullivan and J. E. Zimmerman. Am. J. Phys., 39(1971)1504
[25] T. A. Fulton. in Supreconductor Applications: SQUIDs and Machines, Chap. 4, ed. by B. Sch wartz and S. Foner, Plenum, New York, 1977.
[26] G. I. Rochlin and P. K. Hansma. Am. J. Phys. 41(1973) 878
[27] C. M. Falco. Am. J. Phys, 44(1976) 733
[28] 吴培亨. 物理, Vol. 8 (1979) 211
[29] 姚希贤,孙元善. 低温物理, vol. 5(1983)104
[30] R. C. Jaklevic, J. Lambe, A. H. Silver and J. E. Mercereau. Phys. Rev. Lett., 12(1964) 274
[31] R. C. Jaklevic, J. Lambe, J. E. Mercereau and A. H. Silver. Phys. Rev. 140 (1965) 1628
[32] L. Solymar. Superconductive Tunnelling and Aplications. Chap. 13, Chapman and Hall London, 1972.
[33] J. Clarke. in Superconductor Applications: SQUIDs and Machines, Chap. 3, ed. by B. Schwartz and S. Foner, Plemum, New York, 1977.
[34] C. D. Tesche and J. Clarke. J. of Low Temp. Phys., 29(1977) 301
[35] J. Clarke. SQUID'80 Superconducting Quantum Interference Devices and Their Applications, 187, ed. by H. D. Hahlbohm and H. Lübbigr W. de Gruyter, Berlin, 1981.
[36] R. A. Kamper and J. E. Zimmerman. J. Appl. Phys., 42(1971) 132
[37] 郁明琼,刘福绥. 物理学报, Vol. 32(1983)593
[38] J. T. Anderson and A. M. Goldman. Phys. Rev. Lett., 23(1969) 128
[39] C. M. Falco, W. H. Parker, S. E. Trullinger, and P. K. Hansma. Phys. Rev., B10(1974)1865.
[40] V. Ambegaokar and B. I. Halpe. Phys. Rev. Lett., 22(1969) 1364
[41] M. J. Stephen. Phys. Rev., 182(1969) 531
[42] M. J. Stephen. Phys. Rev., 186(1969) 393
[43] W. H. Henkels and W. W. Webb. Phys. Rev. Lett., 26(1971) 1164
[44] V. E. Kose and D. B. Sullivan. J. Appl. Phys., 41(1970)169
[45] C. D. Tesche and J. Clarke. J. Low Temp Phys., 37(1979) 397
[46] J. Clarke, W. M. Goubau, and M. B. Ketchen. J. Low Temp. Phys., 25(1976)99
[47] R. Koch, J. Clarke, D. J. Van Harlingen. unpublished.
[48] R. F. Voss, R. B. Laibowitz, S. I. Raider, and J. Clarke. J. Appl .Phys. 51(1980) 2306
[49] M. B. Ketchen and R. F. Voss. Appl. Phys. Lett., 35(1979) 812
[50] R. F. Voss, R. B. Laibowitz, M. B. Ketchen, and A. N. Broers. SQUID'80 Superconducting Quantum Interference Devices and Their Applications, p. 365, ed. by H. D. Hahlbohm and H. Lübbig, W. de Gruyter, Berlin, 1981.
[51] J. Clarke and G. Hawkins. Phys. Rev., B14 (1976)2826
[52] M. B. Ketchen. IEEE Trans. MAG-17(1981)387

[53] C. D. Tesche. App. Phys. Lett., 41(1982) 99
[54] R. H. Koch, J. Clarke, T. M. Martinis, W. M. Goubau, C. M. Pegrum, and D. J. Van Harlingen. IEEE Trans. Magn. MAG-19 (1983) 449
[55] J. H. Scofield, D. H. Darling, and W. W. Webb. Phys Rev. B24(1981) 7450
[56] J. Kurkijarvi. Phys. Rev. B6 (1972) 832
[57] J. Kurkijarvi. J. Appl. Phys., 44(1973) 3729
[58] L. D. Jackel and R. A. Buhrman. J. Low Temp. Phys., 19(1975) 1896
[59] A. P. Long, R. J. Prance, T. D. Clarke, J. E. Mutton, M. W. Potes, A. Widom, and F. Goodall, SQUID' 80 Superconducting Quantum Interference Devices and Their Applications, 207, ed. by H. D. Hahlbohm and H. Lübbig, W. de Gruyter, Berila, 1981.
[60] M. R. Beasley. in Future Trends in Superconductive Electronics. p. 389, ed. by B. S. Deaver, Jr, et al. 1978.
[61] G. J. Dolan. Appl. Phys. Lett., 31(1977) 337
[62] R. E. Howard et al., Appl. Phys. Lett., 35(1979)879
[63] K. Gamo, T. Harada, K. Arimoto, and S. Namba, Jan. J. Appl. Phys., 19(1980) L441
[64] 乔蔚川,薛寿清,肖良熙,高芦荣. 计量学报,4(1983)178
[65] J. Clarke, W. M. Goubau and M. B. Ketchen. Appl. Phys. Lett., 27 (1975) 155
[66] J. E. Mercereau. Rev. Phys. Appl., 5(1970), 13
[67] M. Nisenoff. Rev. Phys. Appl., 5(1970), 21
[68] J. E. Zimmerman, P. Thiene and J. T. Harding. J. Appl. Phys., 41(1970)1572
[69] W. L. Goodman et. al., Proc. IEEE, 61(1973), 20
[70] P. H. Wu, Y. B. Sheng and X. M. Wang. Proceedings of the Joint Sino-Japanese Seminar on Josephson Effect physics and Application (Beijing, China, October 3～7, 1983), 151

第十三章　超导电子学应用

第一节　引　　言

在超导电性的实际应用中，超导电子学是一个重要的方面。超导电子学主要是指约瑟夫森效应的各个应用领域。人们通常把 S-I-S 准粒子隧道器件的高频应用以及小型超导谐振腔的应用也包括在超导电子学应用的范围之内。高温超导体发现之后，超导电子学的学术范围得到了进一步的充实和扩展。超导微波无源器件(滤波器、谐振器、延迟线、耦合器、微波开关)已成为一个活跃的超导电子学应用领域。超导红外辐射计开辟了超导电子学在红外领域的应用。近几年来的学术会议甚至把超导电子学划分为低临界温度超导电子学和高临界温度超导电子学。考虑到基本工作原理是相同的，故本章仍把超导电子学作为一个整体介绍给读者。在本章中，我们将概括地介绍超导电子学的四个主要应用领域：SQUID 的应用，微波及红外应用、集成电路应用和精密测量应用。而且只限于介绍其基本工作原理、优越性及发展趋势，至于其细节请读者参阅本章所引的综述性论文及专著。

一、超导量子干涉器(SQUID)的应用

这是超导电子学应用领域中发展最快、技术上最成熟、涉及的面最广泛的领域[1,3]。从 1964 年至 1967 年 dc SQUID 和 rf SQUID 首次问世以来，经过比较短的研究阶段，1973 年就开始有 rf SQUID 商品出售。80 年代末期，dc SQUID 商品问世。rf SQUID 及 dc SQUID 磁强计的磁场灵敏度比其它常规手段要高 3～5 个数量级，处于遥遥领先而不可取代的地位。

SQUID 首先广泛使用于物理实验室，测量微弱磁物理量。在基础物理研究中，SQUID应用于引力波探测和磁单极子检测是两个比较突出的实例。SQUID 现在已不是仅限于物理学家手中的实验手段，它已成功地应用于生物磁学、地球物理、军事科学等领域。

高温超导体 SQUID 是高临界温度超导电子学中研究得最成功、发展最成熟的实例。其能量分辨率已可与低 T_C SQUID 商品相比较，并已开始有商品出售。

目前，SQUID 在我国也是一个新兴起的、比较活跃的研究领域。rf SQUID 和 dc SQUID 的实验室研究阶段已经完成，rf SQUID 产品已经出现。SQUID 在物理实验室、计量实验室、生物磁学和地球物理等领域的应用正在开始。高 T_C SQUID 的研究也取得了重大进展。

二、微波及红外应用

约瑟夫森效应以及 SIS 准粒子隧道器件在毫米、亚毫米及远红外波段具有很大的发展潜力。超导微波有源器件包括检测器、混频器、参量放大器及信号发生器。超导微波无源器件则包括滤波器、谐振器、延迟线、耦合器、环型器、超导天线以及小型超导谐振腔等。SIS 超导混频器的混频检测灵敏度已可趋近量子极限，并已成功地实际应用于射电天文地面观测站。

高温超导微波无源器件的研究工作已取得重大进展。这些器件可工作于液氮温区（65～80 K)，已显示了明显的优越性。为了检验和显示这类高温超导器件以及由其组成的通讯系统的优越性、可行性及牢固性，美国正在执行名为“高温超导空间实验”(HTSSE: High

Temperature Superconductivity Space Experiment）的一系列计划[4]。第一期计划是显示高温超导器件在空间条件下的寿命、耐用性。第二期计划是显示由更高级的高温超导器件组成的准系统在空间条件下的功能。第三期计划是显示高温超导器件系统在空间实验站上的运转功能。目前，第一期计划的地面实验已经完成，空间实验将于1993年进行。第二期计划的高温超导器件的研制工作正在紧张进行之中，其组装系统经过地面实验之后将于1996或1997年进入地球空间轨道。

三、集成电路应用

半导体集成电路（仍以硅集成电路为主体）在电子学、电子工业，科研及国民经济各领域以至人们日常生活中所起的巨大的作用是有目共睹、人所皆知的。超导集成电路与半导体集成电路相比，具有速度快、功耗小、可高度集成等优点。然而超导集成电路在技术上的成熟性远远落后于半导体集成电路，目前仍很难与之竞争和抗衡。超导集成电路究竟在多大程度上、多大范围内获得实际应用将决定超导电子学在学术领域和国民经济领域中的地位。

美国 IBM 公司于1975年开始进行著名的"约瑟夫森超导计算机样机"研究计划，曾对超导电子学的发展起过重大推进作用。该计划于1983年被迫中止也曾震憾超导电子学界。现在可以清楚地看出该计划的两个致命性的问题。首先，该计划使用铅合金（软材料）作为约瑟夫森隧道器件的电极，由其构成的集成电路的器件成品率、一致性不够高，特别是不能经受热循环的考验。第二，也是更主要的原因，其逻辑电路无法以远高于硅集成电路的速度运转，超导存储电路亦没有具有强大竞争力的方案。

从1983年之后的十年期间，这两个主要问题已基本获得解决。日本几个主要电子工业集团的研究实验室在80年代大力发展了以 Nb-AlO_x-Nb 约瑟夫森隧道器件为基础的超导集成电路，目前已发展到可以成功地制作大规模超导集成电路的水平[5]。苏联学者于1985年提出的单磁通量子逻辑一存储电路展示了一个面目全新的超导集成电路方案[6]，用该方案制作的超导大规模集成电路可以使时钟频率由原来的1 GHz 提高到100 GHz 以上[7]。

超导集成电路的另一个可喜发展趋势是与半导体集成电路相组合，利用和发挥双方的长处，而不是简单地与半导体集成电路去竞争和抗衡。这给超导集成电路技术尽快投入实际使用提供了更有活力的前景。

四、精密测量应用

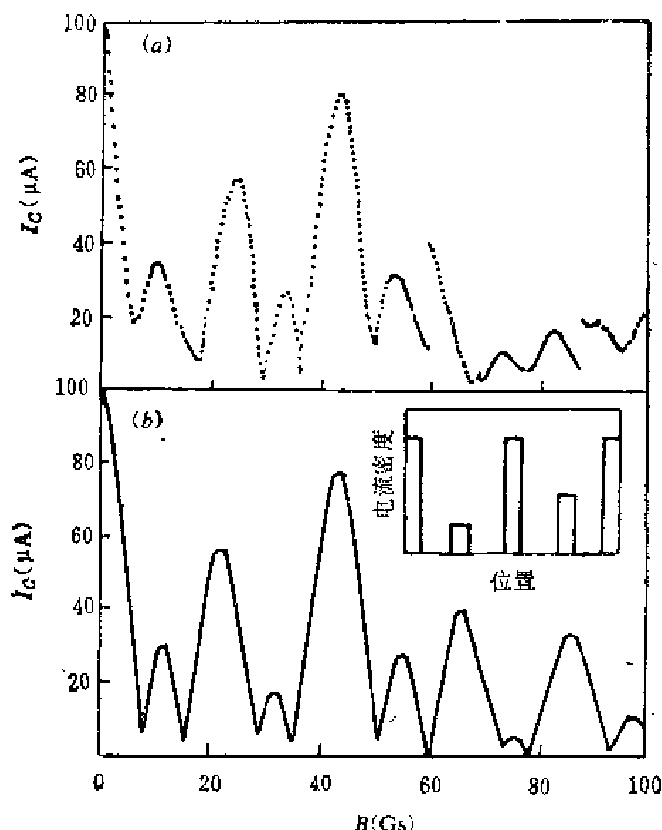
由于约瑟夫森效应与若干基本物理量（电压、频率、普朗克常数、磁通量等）相联系，并可实现高精密度的测量和比对，导致它在计量科学中得到了若干重要的应用。物理常数 $2e/h$ 的精确测量与约瑟夫森电压基准是首先获得成功应用的实例。超导集成电路工艺水平的提高，已使得利用逆约瑟夫森效应为工作原理的1 V 至10 V 的频率一电压直接转换成为新一代的约瑟夫森电压基准。SQUID 技术的发展和完善，使 SQUID 高精密电压比较仪和电流比较仪更有效用于建立新计量标准，例如以量子霍耳效应为基础的电阻量子标准。

第二节　高温超导体约瑟夫森器件

高温超导体发现之后，超导电子学界立即以极大的热情对高温超导体中的约瑟夫森效应

进行了大量的实验观测。出乎人们的意料，只要对高温超导块材进行简单的机械加工甚至不做任何加工，就有可能在高温超导体块材中观测到直流和交流约瑟夫森效应，也可能观测到 dc SQUID 或 rf SQUID 行为甚至约瑟夫森混频效应。在高温超导薄膜初步研制成功（指 J_C 在 $10^2\sim10^4$ A/cm² 范围之内的高温超导膜）之后，只要在这种膜上刻出 2～20 微米尺度的微桥，也可以观测到上述类似现象。这些在液氮温区可以观测到约瑟夫森效应的器件都是由数目不清的高温超导体块材或薄膜中天然存在的晶粒边界所组成的。它们的共同特点是结参量不可控制、器件的一致性很差、噪声很高。这类高温超导约瑟夫森器件很难具有实际使用价值。

雷顺普（Lathrop）等人[8]在具有高角度倾斜晶界的多晶薄膜上做出约 1 μm 宽的微桥，仔细地研究了单个天然晶界的弱连接行为。透射电镜技术证实了在 1 μm² 的范围内确实只有一个约 45 度的晶界。对这类单个天然晶界的大量测量表明在 4.2 K 时其临界电流密度在 $5\times10^4\sim5\times10^6$ A/cm² 范围内，超导转变温度在 85 K 以上。该天然晶界弱连结的 I-V 特性曲线与电阻分路结（RSJ）模型相符合。该弱连结在低磁场中临界电流的变化行为如图 13-1 所示。其副极大值明显偏离标准的夫琅和费衍射行为(参看公式(12-51)和图 12-14)。其极小值也不降到零。这表明约瑟夫森电流在结区内的分布是不均匀的，不对称的。图 13-1(*b*) 是理论模拟计算曲线。图 13-2 中的插图表明该天然晶界弱连结在微波辐照下可显示夏皮罗台阶，外加微波频率为 7 GHz。图 13-2 主要部分是夏皮罗台阶高度与外加微波电流的关系曲线。由上述实验结果可以给出一个高角度天然晶界弱连结的大致图象：约瑟夫森电流在结区内的分布是不均匀的，不对称的，在约 1 微米的宽度内只有 5～10% 部分存在数目无法完全确定(或许 3～5 个)的约瑟夫森结区。该研究结果揭示了天然晶界弱连结非均匀性、不可控性和非理想性。很显然，天然晶界弱连结既不可能提供更多的物理信息从而加深对它的理解，也不可能具有实用价值。



(*a*) 临界电流-磁场依赖关系，显示了振荡行为，但峰值高度不规则，极小值也不到零；

(*b*) 非均匀、非对称结的理论计算曲线。插图表示在该理论模拟计算中所假定的不同位置的局域临界电流分布[8]

图 13-1

具有高临界电流密度、高表面平整度、低 1/*f* 噪声的外延型高温超导薄膜研究成功之后，提供了制备有实用意义的高质量约瑟夫森器件的前提条件。同时，也出现了严肃的挑战：在这种高质量高温超导薄膜上制备约瑟夫森器件再也不是轻而易举的事了。

约瑟夫森器件作为超导电子学的有源器件，是超导电子学的关键元件。低 T_C 约瑟夫森

器件件的三十年研究经验已经提供了约瑟夫森器件参量的评价标准：

（1）在同样工艺条件下，器件的约瑟夫森临界电流 I_C 应控制在 ±5% 以下的变化范围内。器件的正常态电阻 R_n 亦控制在相应的变化范围之内。

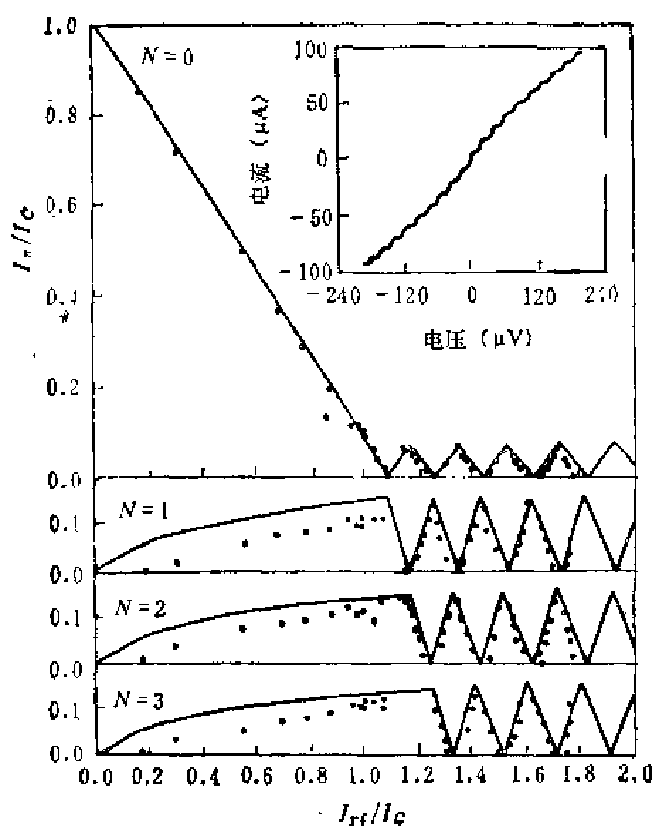


图13-2 台阶标号 $N=0,1,2$ 和 3 的夏皮罗台阶高度与微波电流的关系。图中实线为并联微波电流源RSJ 方程的数值解。插图为外加 7 GHz 微波时的 I-V 曲线，常压台阶的间隔为 14 μV[4]

（2）器件在远低于临界温度时的 I_CR_n 乘积尽量接近理论预言值 $I_CR_n=V_C=\pi(\Delta_1\Delta_2)^{1/2}/2e$，并有较好的一致性。对于全 YBCO 器件而言，假定 $\Delta_1=\Delta_2=20$ meV，则 $I_CR_n=V_C\approx31$mV。

（3）该器件应显示典型的交流约瑟夫森效应（夏皮罗台阶及其台阶高度与微波功率的关系）

（4）临界电流 I_C 与磁场的关系 $I_C(H)$ 遵从夫朗和费衍射的关系曲线，从而证实器件内约瑟夫森电流的均匀性。

从实际应用的标准来看，工作于液氮温区(77 K)的高温超导约瑟夫森器件，应该具有：$I_C\geqslant20$ μA，从而克服热噪声的影响；$I_CR_n\geqslant0.1\sim1$mV；具有低的 $1/f$ 噪声；具有长时间稳定性；制备方法简单、重复性好、产率高。

超导电子学界为研制出高质量的高温超导体约瑟夫森器件做出了巨大的努力，并且取得了重大进展。然而完全达到上述标准，看来还得走一段相当艰巨的路程。迄今为止，作为低 T_C 约瑟夫森器件基本类型的 SIS 隧道结尚未在高温超导体约瑟夫森器件中观测到。目前，全高温超导体（YBCO）约瑟夫森器件的 I-V 曲线都属于电阻分路结（RSJ）型或磁通滑移(flux-flow)型。它们的 I_CR_n 乘积要比理论予言值低一至两个数量级。

目前取得显著研究进展的全高温超导体（YBCO）约瑟夫森器件可以分为四大类型：人工晶粒边界结(包括双晶衬底晶界结、双外延晶界结、衬底台阶晶界结等)；S-N-S 临近效应结；人工势垒结；局部弱化微桥。下面依次加以介绍。

一、人工晶粒边界结

1. 双晶衬底晶界结

戴莫斯（Dimos）等人[9]首先成功地制做出了人工晶粒边界结。该项研究提供了一种制做高温超导器件的新技术，更重要的是对高温超导体临界电流密度这个关键物理问题提供了重要的信息。

首先将两块单晶 $SrTiO_3$ 衬底按特定角度构成双晶衬底：c 轴[001]取向相同，都垂直于衬底平面，a 轴[100]在衬底面内有一定夹角 θ。在该双晶衬底上外延生长 YBCO 超导薄膜，在双晶衬底的晶界部位形成了一条人工的 YBCO 超导薄膜晶界。在该人工晶界处做出约 10 微米宽的桥区，测量其临界电流密度与人工晶界夹角 θ 的关系，如图 13-3 所示。当人工晶界夹角 θ 大于 20 度时，跨越人工晶界的桥区临界电流密度降为无晶界区电流密度的 1/50，在 4.2 K 时临界电流密度为 $1\times10^3\sim5\times10^3\ \mathrm{A/cm^2}$。利用这种双晶衬底晶界结制做出的 dc SQUID[10]，其 I-V 特曲性曲线与 RSJ 模型基本符合，如图 13-4 (*a*) 所示。该 dc SQUID 的 V-Φ_e 曲线如图 13-4 (*b*) 所示，最高工作温度可达 87 K。

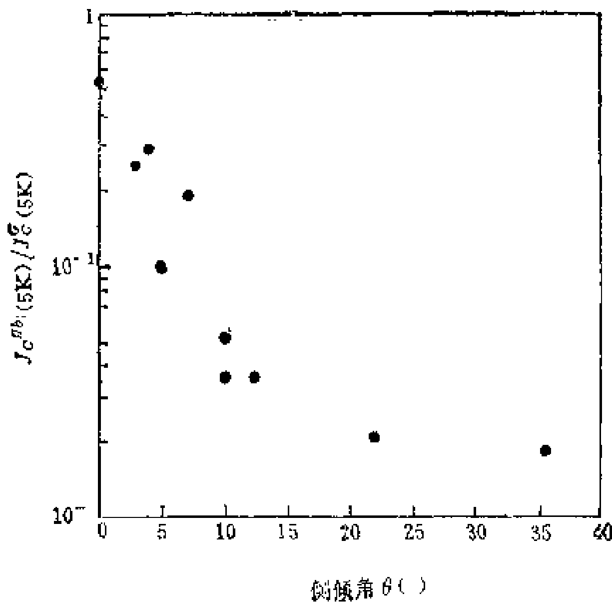
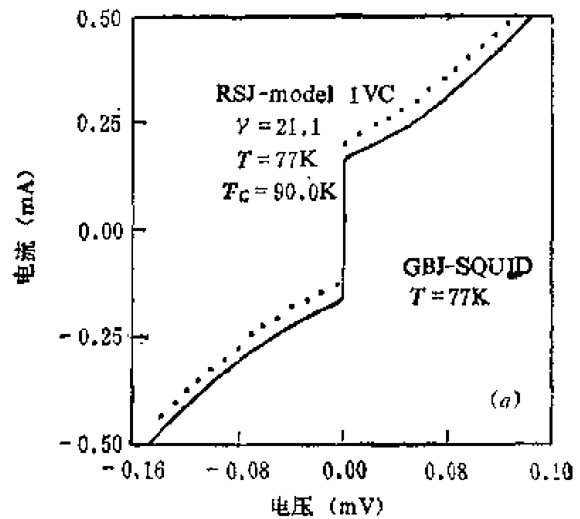
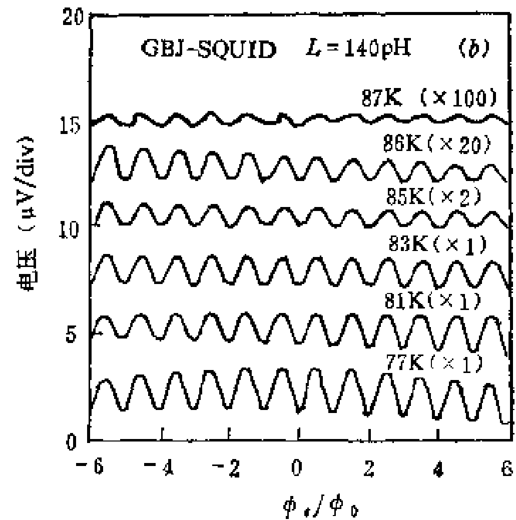


图 13-3 双晶衬底晶粒边界结的临界电流对两个晶粒内部临界电流平均值的比值与晶界夹角的关系曲线。实验温度为 4.2～5 K[10]。





(*a*) 双晶衬底晶界结 SQUID 在 77 K 时的 I-V 特性曲线；(*b*) 双晶衬底晶界结 dc SQUID 的 V-Φ_e 特性曲线，温度为 77 K 至 87 K。为图示清晰起见，各曲线的电压零点在电压坐标(纵坐标)上做了位移[10]

图 13-4

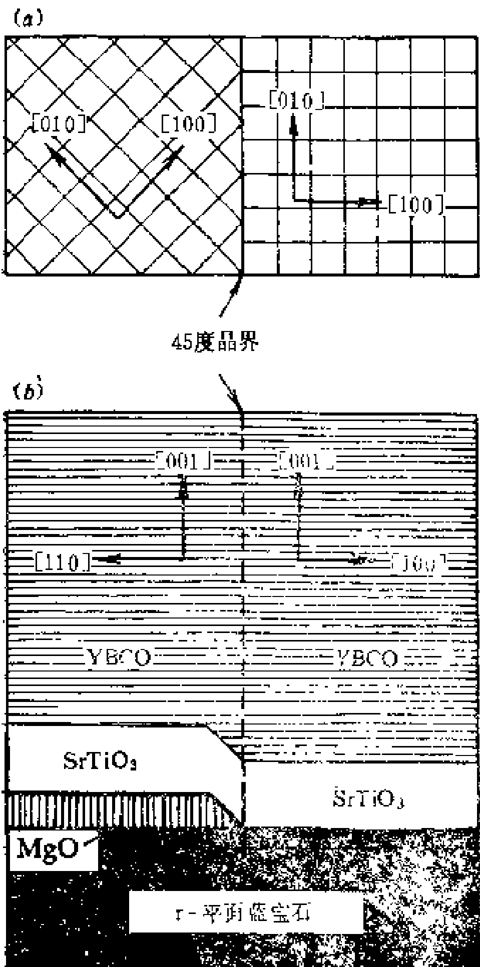
利用双晶衬底晶界结可以制做 SQUID 器件。双晶衬底的制备有一定难度，而且显然不适于多个结，不适用于积成电路。

2. 双外延晶界结

查尔 (Char) 等人[11,12]成功地研制了双外延晶界结。图 13-5 表明了双外延晶界结的取向结构和制作原理。首先在蓝宝石 (α-Al_2O_3) 单晶衬底上外延生长 MgO 种子层，然后利用光刻及离子刻蚀技术只在左侧保留 MgO 种子层，右侧仍为蓝宝石单晶衬底。在这上面一起外延生长 $SrTiO_3$ 过渡层。该 $SrTiO_3$ 过渡层左右两部分的[001]取向相同，都垂直于膜基面。但在膜基面内，左右两侧的 $SrTiO_3$ 膜[100]的取向有一个 45 度的夹角。再在该 $SrTiO_3$

膜上外延生长 YBCO 超导薄膜，就构成了 YBCO 膜中的 45 度双外延晶界。该双外延晶界结的优点是可充分采用多层结构的平面工艺，结的位置有充分的选择自由度。这种双外延晶界结的缺点是只能构成 45 度晶界，因而缺乏结参量的选择自由度。

在多层结构中，往往需要在不同的层中做出约瑟夫森结，至少要求把结做在上层而不是紧靠衬底。在某些情况下蓝宝石也不是很适用的衬底。为此查尔等人进一步改进了双外延晶界结的技术[12]。原来的第一组材料（r-面蓝宝石衬底—MgO-$SrTiO_3$)改进成 $SrTiO_3$-MgO-CeO_2。即基层蓝宝石由 $SrTiO_3$ 来代替（亦可使用 $LaAlO_3$、YSZ，即 Yttria-Stabilized Zirconia)，种子层 MgO 不变，缓冲层$SrTiO_3$由 CeO_2 来代替。基本原则是不变的，即由种子层之上的缓冲层实现在膜面内的 45 度旋转，从而使缓冲层在种子层的边界位置形成 45 度晶界，然后再在缓冲层上外延生长 YBCO 超导膜，从而形成双外延晶界。图 13-6 表示了制做双外延晶界结的普遍原则。衬底可以在很宽的范围内选择，可以是 MgO、YSZ、$LaAlO_3$ 或其它能使基层—种子层—缓冲层— YBCO 保持逐层外延生长的任何衬底。实际应用中的器件往往必需使用多层结构，例如利用双外延晶界结构成的 SQUID 磁强计积成单板机(包括由高温超导膜构成的检测线圈和输入线圈)，就是由 15 个外延层组成的（详见本章第三节中对高 T_C SQUID 做介绍的部分)。因此，这种改进了的方案允许充分采用多层外延和半导体积成电路的经验，大大增加了器件设计和制作的选择自由度。



(a) 顶视图；(b) 侧视图

图 13-5 双外延晶界结的器件结构示意图[11]
MgO 为种子层，$SrTiO_3$ 为缓冲层，它们都是外延生长在 r-平面蓝宝石衬底上

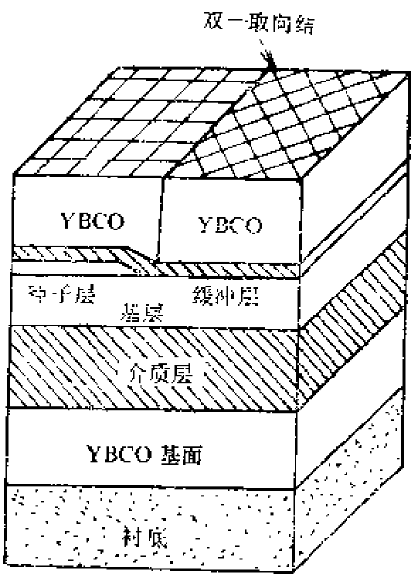
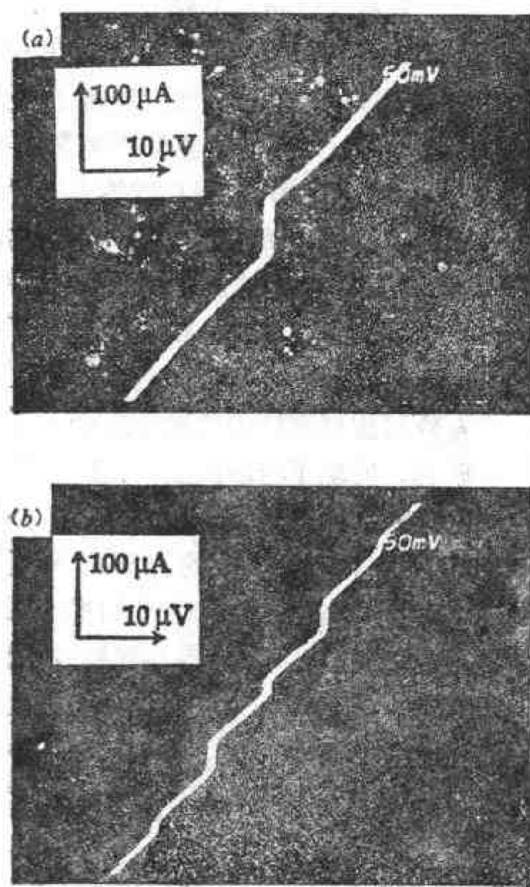


图 13-6 双外延晶界结制备的普遍原则示意图
在衬底上外延生长 YBCO 底层和介电层。在介电层上外延生长基层。在基层上外延生长种子层和缓冲层；缓冲层在种子层的边缘处形成晶界，从而使外延生长在缓冲层之上的YBCO 膜中形成双外延晶界[12]

由双外延晶界结构成的 dc SQUID，其电流-电压特性曲线如图 13-7 (a) 所示，与 RSJ

模型基本符合。图 13-7 (*b*) 则显示了该器件在外加微波时的夏皮罗台阶。

查尔等人[12]仔细研究了双外延晶界结的 I_cR_n 乘积与温度的关系，如图 13-8 所示。YBCO 膜的厚度为 0.25 μm，衬底是 MgO。双外延晶界结的宽度分别为 20 μm、30 μm、40 μm 和 50μm，构成了 4 个 dc SQUID。器件的临界电流在趋近 T_c 时随温度的增加而线性下降。结电阻则基本上与温度无关。在同一基片上结区尺寸的变化引起的临界电流 I_c 和结电阻 R_n 的变化，在 30% 的误差范围内与欧姆定律相符合。这表明双外延晶界结是由并联的约瑟夫森结列阵组成的。



(*a*) 双外延晶界结 dc SQUID 在 77 K 的电流-电压特性曲线；(*b*) 双外延晶界结 dc SQUID 在 3.12 GHz 外加微波时的电流-电压特性曲线，夏皮罗台阶清晰可见[11]

图 13-7

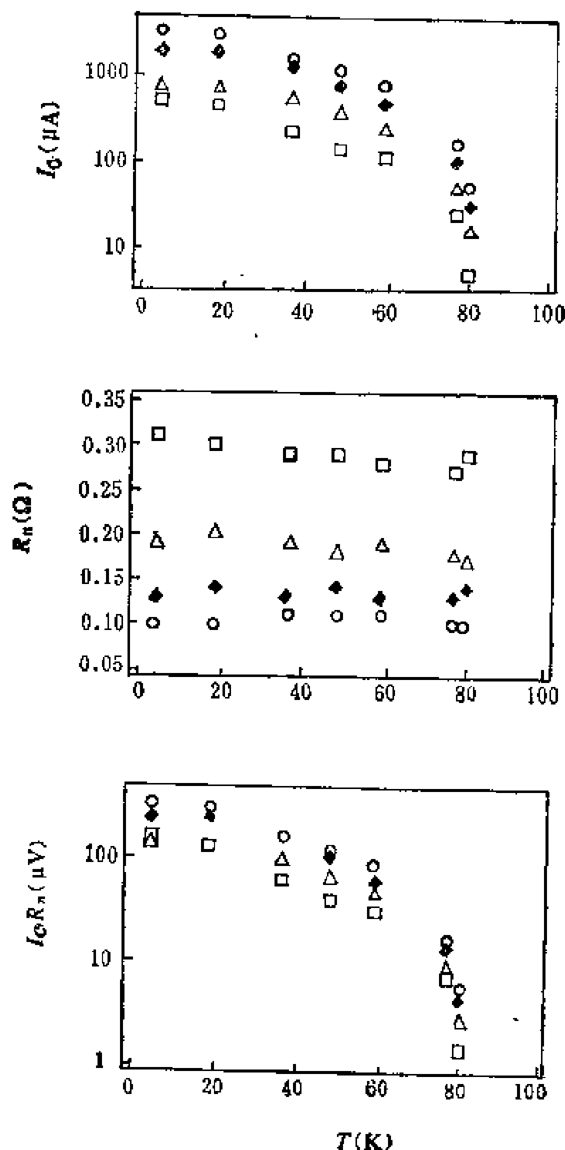
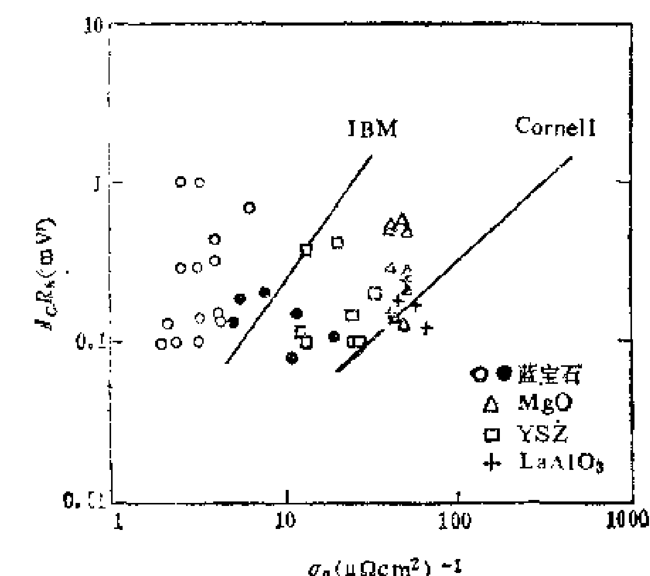


图 13-8 双外延晶界结的临界电流 I_c、结电阻 R_n、I_cR_n 乘积作为温度的函数。结的宽度分别为 20 μm（方块），30 μm（三角）、40 μm（菱形）和 50 μm（圆圈）。膜的厚度为 0.25 μm[12]

查尔等人[12]还对做在不同衬底上（蓝宝石、MgO、YSZ 和 $LaAlO_3$）的双外延晶界结的 I_cR_n 乘积与比电阻 σ_n 的关系进行了研究，并与其它类型的晶界结（双晶衬底晶界结[13]和45°天然晶界结[8,14]）的 I_cR_n-σ_n 实验结果进行了比较，如图 13-9 所示。所有的 I_cR_n 乘积均在 0.1～1 mV 的范围内，然而比电导 σ_n 存在约两个数量级的变化。查尔等认为在所有这些晶界结内的有效结区都可能属于相同类型的晶界结，只不过有效结区在名义结区宽度内所占的

百分比不同。该百分比值则依赖于膜的表面形貌以及衬底在 YBCO 膜中造成的应力。比电导 σ_n 实际上是反映了有效结区面积所占百分比值的高低。不同衬底在 YBCO 膜中引起的应力不同，这直接与衬底的热膨胀系数有关。蓝宝石衬底在 YBCO 膜中形成较大的张应力。$LaAlO_3$、YSZ 和 MgO 衬底在 YBCO 中形成很小的应力或少许压应力。



图中不同形状的数据点表示所用的不同衬底：圆형为蓝宝石衬底；三角为 MgO 衬底；方块为 YSZ 衬底；十字叉为 $LaAlO_3$ 衬底。图中实线为 IBM 的双晶衬底晶界结及康耐尔大学 45° 高角度天然晶界结的数据作为比较[12]

图 13-9 双外延晶界结的 I_cR_n 乘积作为比电导的函数关系

3. 衬底台阶晶界结

戴里 (Daly) 等人[15]首先在具有台阶的 $SrTiO_3$ 单晶衬底上制备了衬底台阶晶界结，并做出了器件产率高达 80% 的 rf SQUID 器件。崔广霁等人[16,17]采用相似的技术制做了衬底台阶晶界结，其 rf SQUID 器件的产率高于 50%，并首次采用高分辨透射电镜技术观测了衬底台阶晶界结的微结构。贾春林等人[18]对台阶衬底晶界结的微结构进行了系统的研究，发现了台阶陡度与台阶晶界形成的依赖关系：当台阶倾角 θ 高于 55～60° 时，衬底台阶上的 YBCO 外延膜的 c 轴取向与衬底台阶以外的衬底表面上的 YBCO 外延膜 c 轴相垂直，从而形成两个衬底台阶晶界。这种人工晶界与双晶衬底晶界、双外延晶界存在结构上的明显区别：后两种人工晶界是在 a 轴方向有个夹角而 c 轴方向保持不变。衬底台阶晶界是 c 轴取向有个 90 度的夹角，而且是包含两个晶界，如图 13-10。当台阶倾角 $\theta \leqslant 40°$ 时，无人工晶界形成，当台阶倾角在 45° 左右时，有可能形成多个人工晶界。

衬底台阶晶界结的基本制备技术比双晶衬底晶界结要简单一些。首先在 $SrTiO_3$ 单晶衬底上溅射上一层 0.3～0.4 μm 厚的 Nb 膜。用光刻胶作掩膜，采用反应离子刻蚀技术来制备Nb膜的图形，以确定衬底台阶的位置。然后以 Nb 膜作为掩膜，用 Ar 离子刻蚀技术来刻蚀 $SrTiO_3$ 衬底上无 Nb 膜保护的部分，从而在 $SrTiO_3$ 衬底上形成台阶，台阶高度约为 0.2 μm。再次使用反应离子刻蚀技术除去 Nb 掩膜，并在氧气氛中将 $SrTiO_3$ 衬底高温退火，以降低和消除 Ar 离子刻蚀对 $SrTiO_3$ 衬底表面的损伤。然后用激光蒸镀方法制备高质量 YBCO 外延膜，厚度约 700 Å。用光刻、干法刻蚀技术做出约 2 μm 宽的结区和 dc 或 rf SQUID 图形，即可做出包含有衬底台阶晶界结的 dc 或 rf SQUID 器件。

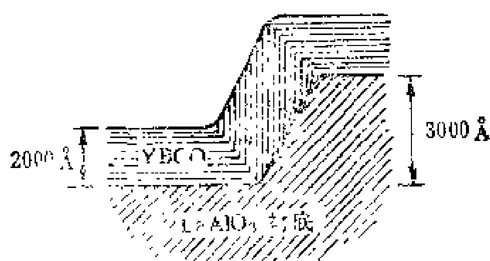
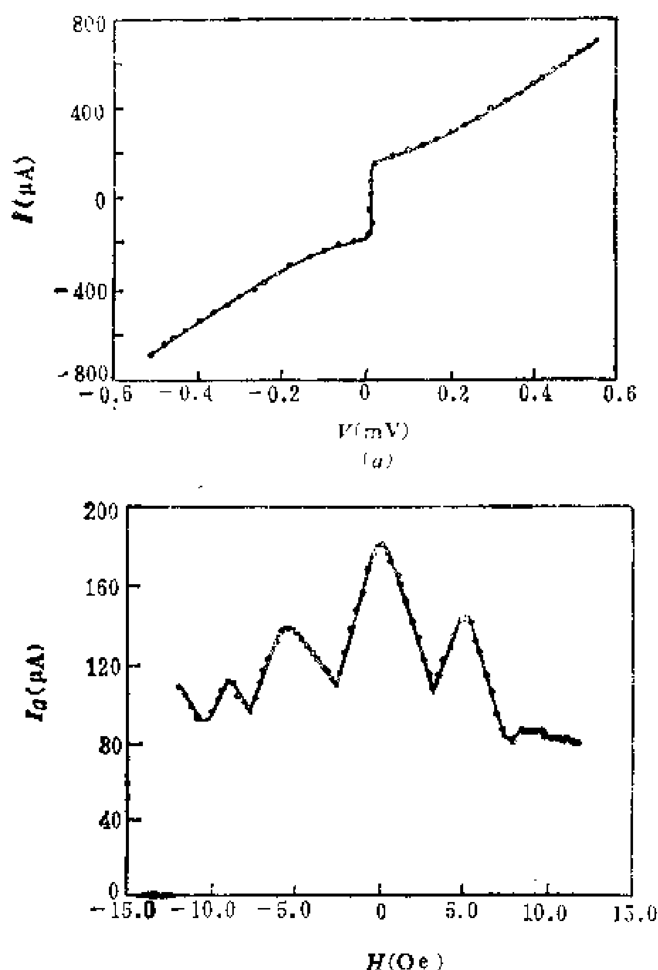


图 13-10 衬底台阶晶界结示意图[19]

卢尼 (Luine) 等人[19]对 180 个衬底台阶晶界结作了系统的研究。大部分结的 I-V 特性曲线如图 13-11 (a) 所示，与 RSJ 模型相符合。在外加弱磁场中（磁场方向与衬底平面相垂

直)的临界电流调制行为如图 13-11 (*b*) 所示。结的产率为 90%。在整个衬底上 (1cm^2) 的 170 个衬底台阶晶界结其临界电流离散度在 30% 至 50% 的范围之内 (以平均临界电流为中心的 σ 分布)。卢尼等人[19]还系统地研究了衬底台阶晶界结临界电流与 YBCO 膜厚度的关系，如图 13-12 所示。衬底台阶高度为(300±30) nm。图中每个数据点为 12 个结的平均值。方块形数据点表示膜的淀积方向沿着台阶平面。三角形数据点表示膜淀积方向与台阶平面成 45 度角。实验表明后者的数据离散度较小。I_cR_n 乘积基本上与膜厚度无关，在 4.2 K 时约为 1 mV，在 65K 时约为 0.1 mV。



(*a*) 衬底台阶晶界结在 77 K 时 I-V 特性曲线。与RSJ 模型相符合。实线为用最小二乘法与实验数据弥合的曲线；(*b*) 衬底台阶晶界结在 77 K 时的临界电流在磁场中的调制行为。磁场方向与衬底平面相垂直[19]

图 13-11

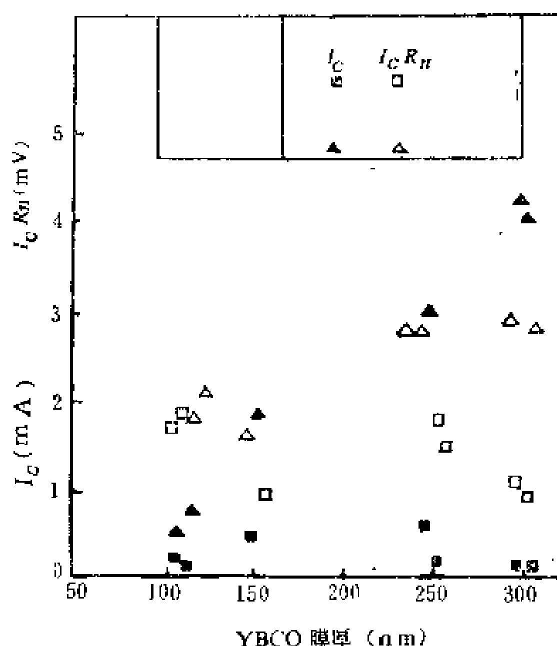


图 13-12

衬底台阶晶界结在 4.2 K 时的平均临界电流、I_cR_n 乘积与膜厚度的关系，台阶高度为 300 nm。YBCO 膜朝向衬底台阶淀积时(其数据用三角表示)的标准偏差为 30% 至 50%。YBCO 膜沿着台阶淀积时的数据(用方块表示)标准偏差为 25% 至 190%[19]

衬底台阶晶界结的结参量控制和定位选择性较好，给集成电路的设计和制作提供了较大的选择自由度。能否把这种衬底台阶晶界结技术移植到多层膜结构中做出外层膜台阶晶界结依然是一个高难度的挑战。

二、S-N-S 临近效应结

高温超导体具有很短的超导相干长度：在 *c* 轴方向仅为 0.2～0.5 nm，在 *a* 轴方向稍长一些，然而也只有 1.2～1.5 nm。高温超导体的这种本征物理性质使得制做超导微桥极为困难。S-N-S 型超导微桥是制做高温超导体微桥型弱连结的唯一可行方案。以贵金属银为例，

其临近效应正常金属相干长度在 4.2 K 时为 100～200 nm，在 77 K 时为 20～60 nm[20]。采用台阶边缘（step-edge）工艺技术，可做出产率高、重复性较好的 S-N-S 微桥型约瑟夫森器件。

迪爱瑞（DiIorio）等人[21]首先采用台阶边缘技术制备成功 YBCO/Ag/YBCO S-N-S 型约瑟夫森器件。先在 $LaAlO_3$(100) 衬底上做出陡峭的台阶，台阶高度为 150～250 nm。然后在 $LaAlO_3$ 衬底上外延生长 YBCO 超导膜，在台阶边缘处 YBCO 不连续，该缝隙间隔在小于 100 nm 的范围内，如图 13-13 所示。因 YBCO 膜是 c-轴垂直于衬底外延生长的，故台阶

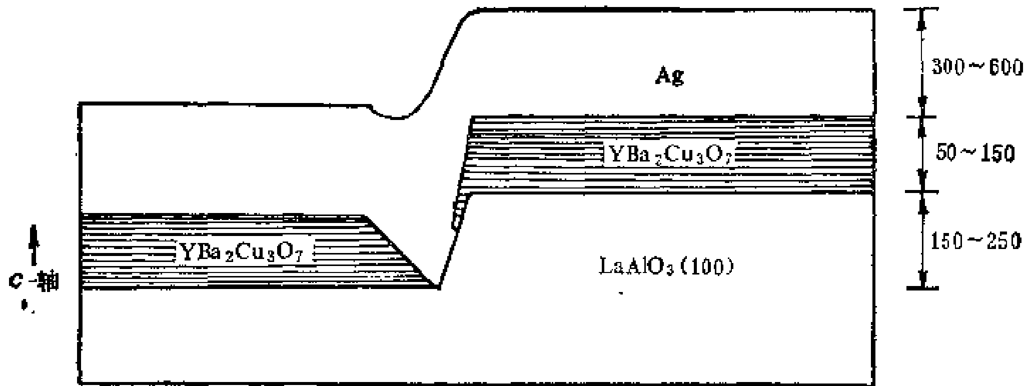


图 13-13 采用台阶边缘技术制备的 YBCO-Ag-YBCO (S-N-S) 临近效应结示意图[21]

边缘处 YBCO 断开的侧表面是以 a-b 平面向外延伸，这样可以保证填充于该间隙中的正常金属（Ag）具有 a 轴取向的临界效应相干长度。为了保持该界面新鲜无损，300～600 nm 厚的银膜是在 YBCO 膜外延生长之后立即原位淀积的。

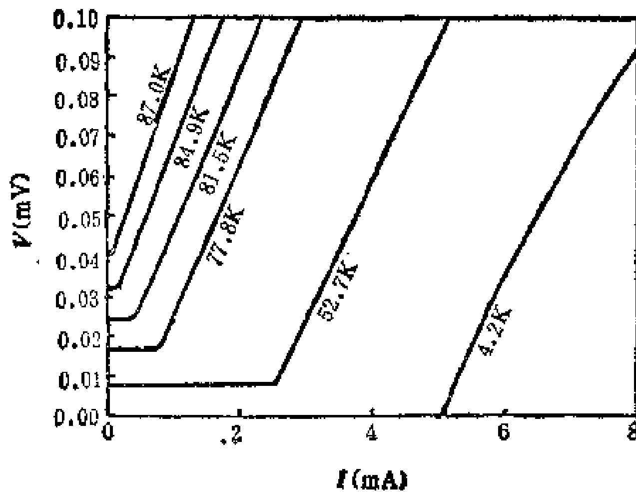


图 13-14 S-N-S 临近效应结 dc SQUID 的 I-V 特性曲线。结的宽度为 4.5μm。为图示清晰起见，4.2 K 以上的 I-V 曲线在电压轴上作了平移[21]

采用平面工艺（普通光刻和离子束干法刻蚀）制备出 S-N-S 结区或 dc SQUID 器件，其电流—电压特性曲线如图 13-14 所示。外加微波时呈现夏皮罗台阶，如图 13-15 所示。器件的工作温区为 4.2 K 至 80 K 以上。在 4.2 K 时的 I_cR_n 乘积为 70～220 μV。器件的产率高，重复性好。

迪欧契（Deucher）和塞曼（Simon）[22]从理论上预言，提高S-N-S 结中正常金属的电阻率可以提高 I_cR_n 乘积。欧诺（Ono）[23]等人采用高电阻率 Ag-Au 合金来代替 Ag，采用台阶边缘技术制备 S-N-S 约瑟夫森器件，使得 YBCO/Ag-Au/YBCO 临近效应微桥的 I_cR_n 乘积提高了 5 倍，在4.2K 时 I_cR_n 乘积为 1 mV 以上。由 Ag 和 Ag-Au 合金构成的 S-N-S 结的 $I_cR_n(T)$ 和 $R_n(T)$ 曲线如图 13-16 所示。欧诺等人在制做 S-N-S 临近效应结时，为确保 YBCO 膜在台阶边缘

处断开，采取了 YBCO 淀积方向与衬底平面的法线呈 40° 倾角的措施，如图 13-17 所示。在淀积正常金属时，则以 15° 的倾角淀积。这些侧向淀积技术也是提高产率的有效技术措施。

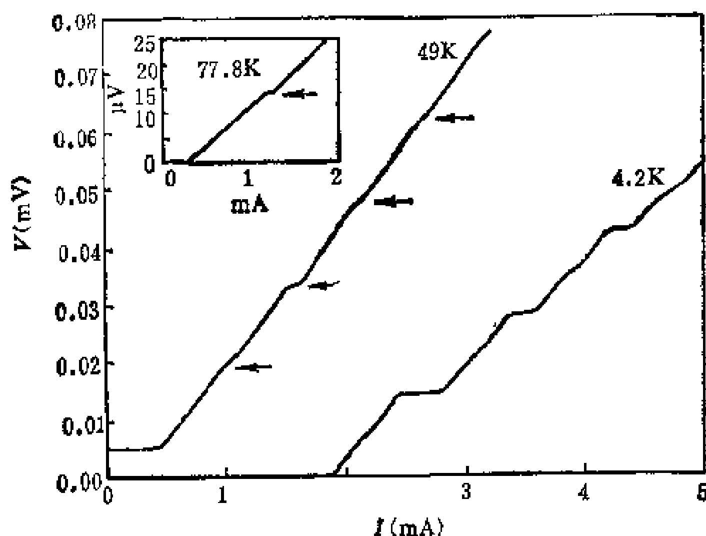


图 13-15 S-N-S 临近效应结 dc SQUID 在外加微波时的 I-V 特性曲线。外加微波频率为 6.9 GHz。箭头表示由约瑟夫森电压-频率方程计算出的夏皮罗台阶位置。为清晰起见，不同温度下的 I-V 曲线电压零点作了平移[21]

另外一种类型 S-N-S 约瑟夫森器件是采用平面型几何结构，如图 13-18 所示[24]。采用电子束光刻或聚焦离子束刻蚀技术在 50～200 nm 厚的 YBCO 膜上制备具有仅约0.1～0.2μm 宽狭缝的掩膜版，然后采用离子束刻独技术在 YBCO 膜上刻开一条 0.1 μm 宽的开缝。在开缝处淀积一层 Au 膜，就构成了 S-N-S 约瑟夫森器件。这种器件可显示微弱的夏皮罗台阶，器件工作温区低于 70 K[24]。这种 S-N-S 器件存在两个技术上的困难。首先，0.1 μm 宽度的开缝是难以制作的，使得器件的重复性和产率都比较低。其次，也是更主要的困难，即在刻制开缝时很难避免对YBCO 膜开缝表面的伤害，因而决定器件性能的是 YBCO/Au 的界面而不是 S-N-S 临近效应结。

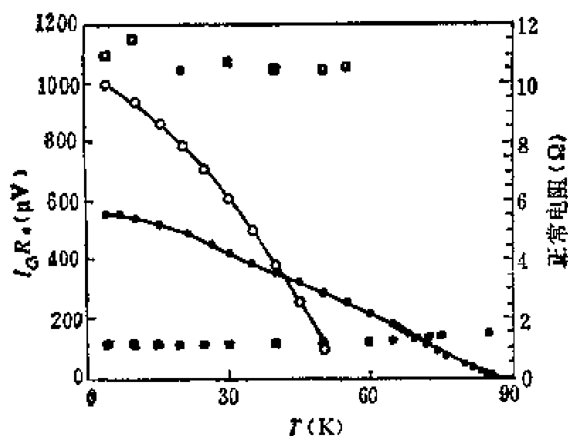


图 13-16 S-N-S 临近效应结的电阻 R_n、I_cR_n 乘积与温度的关系。方块数据为 R_n，圆圈数据为 I_cR_n 乘积。实心数据点取自YBCO-Ag-YBCO 临近效应结。空心数据点取自以 Ag-Au 合金代替 Ag 的 S-N-S 临近效应结[23]

三、人工势垒结

在超导电子学应用的各个领域所使用的约瑟夫器件以隧道型 S-I-S 器件为基本类型。因为只有这种隧道型约瑟夫森器件的结参量有较宽的选择性较高的产率和较好的重复性。为了做出全高温超导体(即上、下电极均为高温超导体)的隧道型约瑟夫森器件，人们已经做出了很大的努力，但至今仍未获得成功。根本性的困难在于高温超导体的超导相干长度很短，而

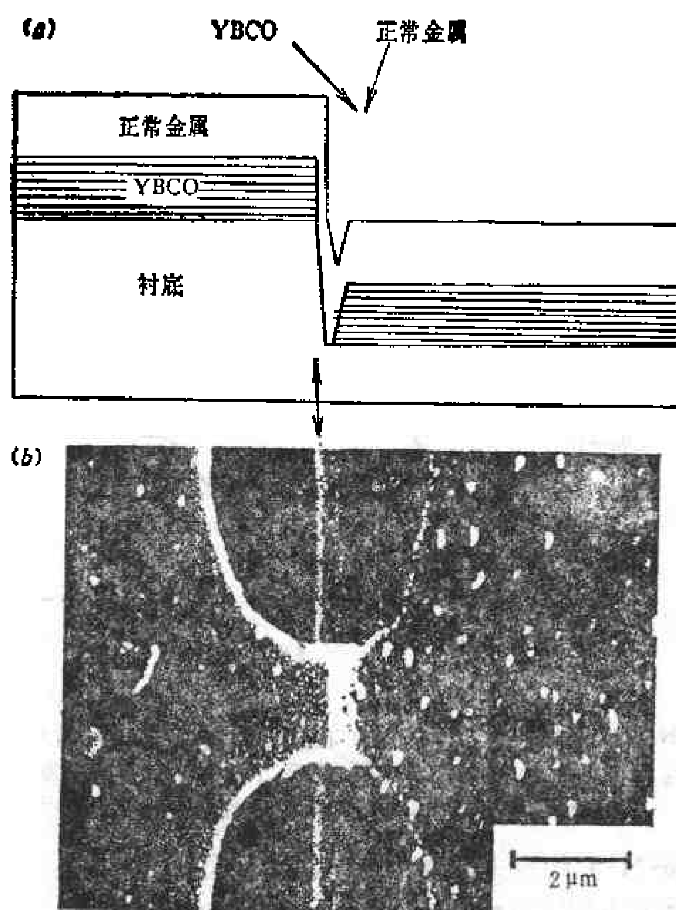


图 13-17

(a) S-N-S 临近效应结制备示意图。图中箭头分别表示 YBCO 膜的淀积方向及正常金属 N(Ag 或 Ag-Au 合金)的淀积方向；(b) S-N-S 临近效应结的 SEM 照片。结宽约为 2 μm。衬底台阶高度约为 0.3 μm[21]。

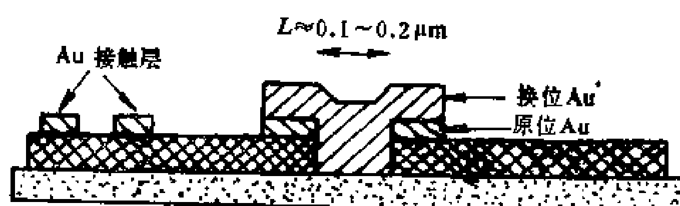
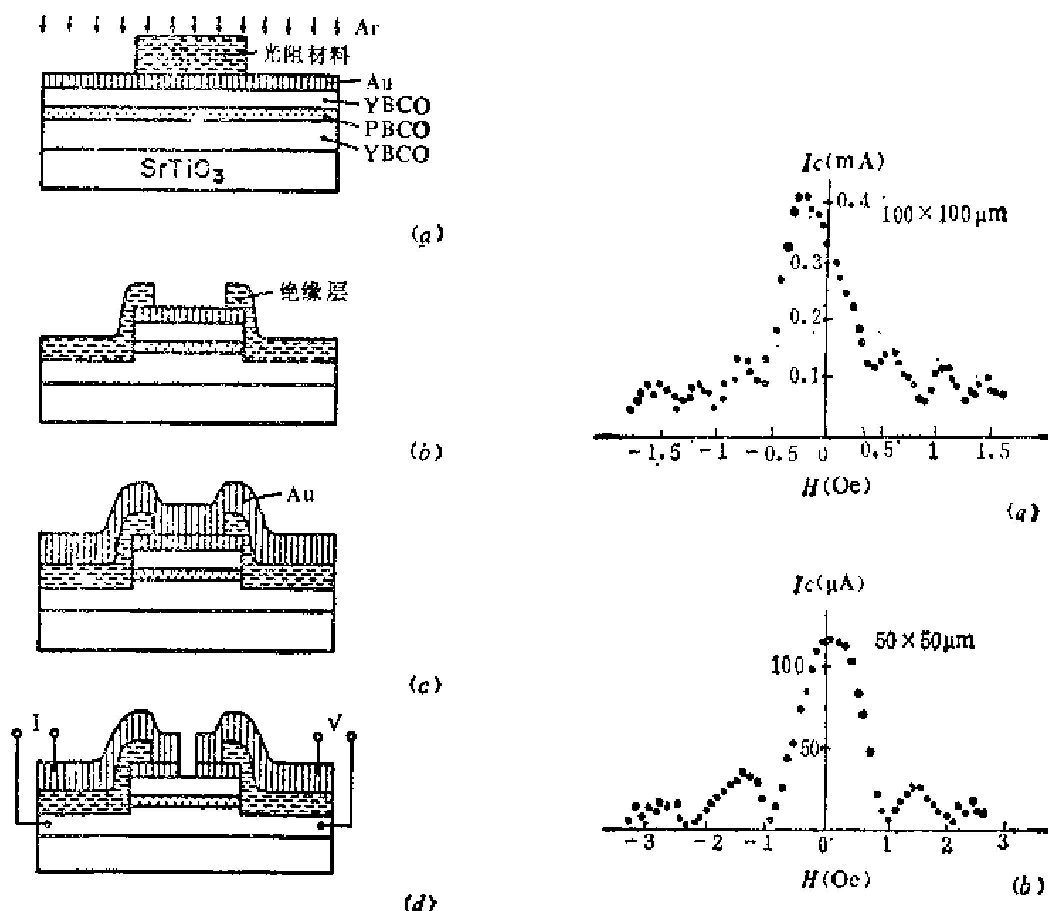


图 13-18　S-N-S 平面型临近效应结的几何结构示意图[14]

且具有很强的各向异性。c 轴方向的相干长度只有 2～5 Å，是一个原子层的尺寸，使得制做 c 方向的 S-I-S 型器件成为不现实的方案。技术上的困难在于很难做出新鲜的、稳定性好的高温超导体—势垒层之间的界面。即使在 a 轴取向上制做这种势垒层，由于界面不清晰，也难以得到好的结特性。为了增加高温超导体在势垒层中的相干长度，半导体型人工势垒是一种较好的选择方案。由于这种具有人工势垒层的高温超导结尚未曾显示任何 S-I-S 型隧道器件的特性，因而应该谨慎地把这种具有 S-I-S 隧道器件结构的结实际上看作为超导体—半导体势垒—超导体 (S-SE-S) 或超导体—正常导体(高电阻)—超导体 (S-N-S) 临近效应结。高温超导体的人工势垒结基本有两种结构类型：平面夹层型和边缘夹层型。平面夹层型即典型的"三明治"结构，高温超导膜必需是 a 取向膜（即 a 轴与膜面垂直)。边缘夹层型是采用 c 取向

膜，用光刻、离子刻蚀技术做出一个膜的边缘，然后制做人工势垒和 c 取向高温超导膜(在边缘的另一侧)。



(*a*) 用光刻胶作为掩膜版，采用 Ar 离子刻蚀技术来确定结区；(*b*) 淀积绝缘层；(*c*) 蒸镀金电极；(*d*) 电极引线图形化。四端引线用于 I-V 特性曲线测量[26]

图 13-19　YBCO/PBCO/YBCO 人工势垒结制作示意图

(*a*) 结区面积 100×100 μm；(*b*) 结区面积 50×50 μm[26]。

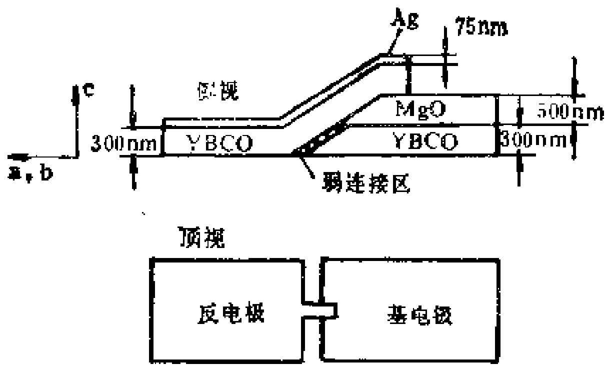
图 13-20　YBCO/PBCO/YBCO 人工势垒结的临界电流与磁场的关系。势垒层 $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ 的厚度为 100 nm

罗杰 (Roger) 等人[25]首先报导了平面夹层型 S-SE-S 人工势垒结。上下电极均为 YBCO 高温超导膜，$PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ (PBCO) 半导体膜作为势垒层。PBCO 势垒层与上下电极具有良好的晶格匹配。这种人工势垒结具有 S-N-S 型的 I-V 特性曲线，可以观测到夏皮罗台阶及临界电流在磁场中的调制行为。然而结的正常态电阻较低，人工势垒层中很可能存在微孔或其它缺陷。

哈希木托(Hashimoto)等人[26]采用与罗杰等人相类似的结构制做了 YBCO-$PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$-YBCO 人工势垒结。三层的厚度为 300 nm/50～100 nm/450 nm。器件制做程序如图 13-19 所示。器件的电流—电压特性曲线与 RSJ 模型基本符合。结的临界电流与磁场的关系如图 13-20 所示，类似于夫朗和费关系曲线。

雷巴维茨 (Laibowitz) 等人[27]首先报导了边缘夹层型人工势垒结的结果，罗伯塔兹 (Robertazzi) 等人[28]又在其基础上做了改进[28]。这种边缘结的几何结构如图 13-21 所示。首先，在(100)$SrTiO_3$ 衬底上外延生长 c 轴取向的 YBCO 下电极，约 3000 Å 厚。然后用电子束蒸

发设备淀积 0.5～0.7 μm 厚的 MgO 膜，用光刻胶剥离技术确定下电极的图形及边缘的位置。以此 MgO 膜作为掩膜版，用离子刻蚀技术以 53° 倾角(以膜的法线方向为基线)刻出 YBCO 膜的边缘。用溅射的方法在 YBCO 边缘处制备 5～30 Å 厚的 MgO 人工势垒。在该人工势垒淀积之前，必须用离子束清理 YBCO 边缘区的表面，并在 300 Torr 氧气压力和 760～780℃ 温度下退火 30 min，这是提高边缘结质量和产率的关键步骤。在氧气氛中高温退火的目的是消除离子束清洗过程中对 YBCO 边缘界面的损伤。在淀积 MgO 人工势垒之后，再相继淀积 YBCO 上电极(3000 Å 厚)和 750 Å 厚的银引线电极。



人工势垒层 MgO 的厚度为 0.5～3.0 nm。图的上部为侧视图，下部为顶视图。图的左侧坐标表示了外延 YBCO 膜的取向，弱连接区刚好把左右两侧 YBCO 膜在 a-b 平面连接起来[28]

图 13-21　边缘夹层型人工势垒结示意图

人工势垒边缘结的电流—电压特性曲线如图 13-22 所示，与 RSJ 模型相符合。不同势垒厚度的边缘结临界电流密度与温度的关系如图 13-23 所示。边缘结 $I_C R_n$ 乘积在 0 K 时为 0.9 mV，在 60 K 时为 0.15 mV。该边缘结在 10 GHz 和 100 GHz 微波辐照下均可显示夏皮罗台阶。

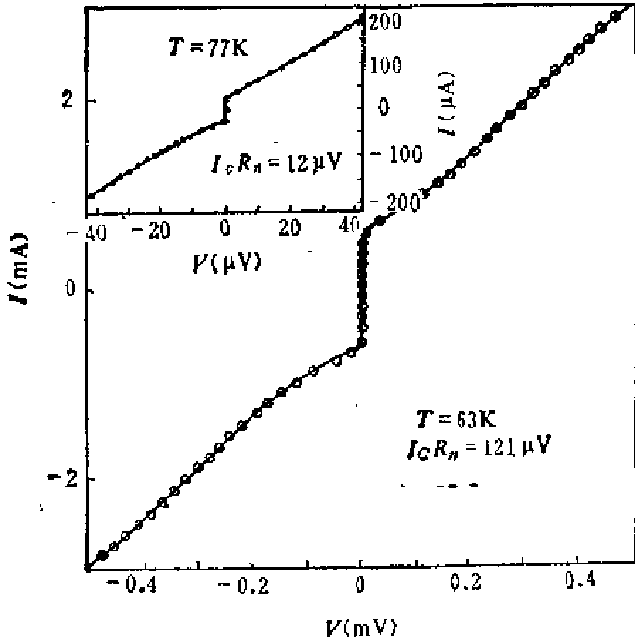
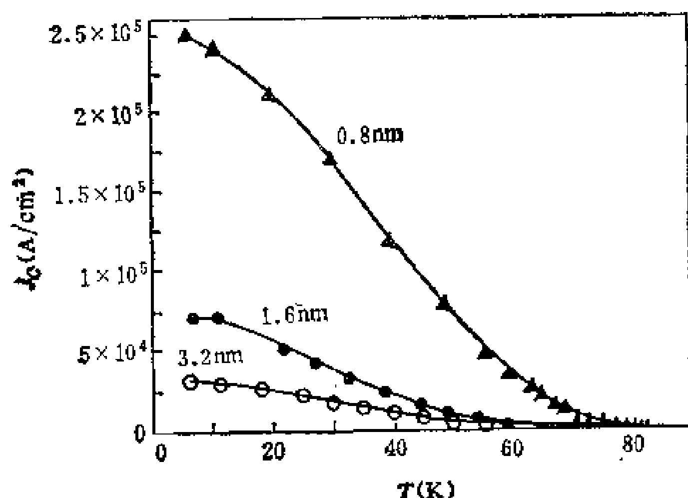


图 13-22　人工势垒边缘结在 63 K 及 77 K 时的 I-V 特性曲线，结宽度为 5 μm 图中实线为实验曲线，图中圆点数据是用 RSJ 模型并考虑了热涨落效应的计算值[28]

柯伦 (Koren) 等人[29]采用类似的方法制备了人工势垒边缘结。边缘结的人工势垒不是淀积 MgO，而是直接在下电极 YBCO 边缘表面处以 CF_4 气体的等离子放电过程来制备人工势垒。该人工势垒边缘结在微波辐照下可呈现夏皮罗台阶，其台阶幅值与外加微波电压的关系曲线如图 13-24 所示，基本上与 RSJ 模型相符合。用该方法制作边缘结的产率可达

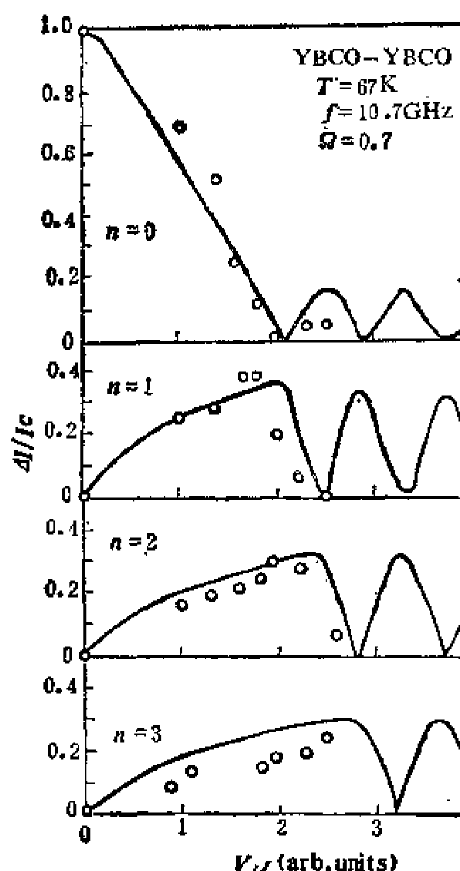
50%。

高健等人[30]采用人工势垒边缘结的技术制备了 YBCO/$PrBa_2Cu_3O_7$ (PBCO)/YBCO 边缘夹层型 S-N-S 结。PBCO 人工势垒层的厚度为 6～30 nm。结的临界电流与温度关系为$I_C \propto (1-T/T_C)^2$，表明为 S-N-S 型临近效应结。结的 $I_C R_n$ 乘积在 4.2 K 时为 8 mV。由于采用了边缘结技术，较好地保证了人工势垒层在 *a-b* 平面内连接两侧 YBCO 电极，提高了结制备的可控性和重复性。



MgO 人工势垒层的厚度分别为 0.8 nm、1.6 nm 和 3.2 nm[28]。

图 13-23 人工势垒边缘结的临界电流密度 J_C 与温度的关系



圆点代表实验数据，实线为利用 RSJ 模型的计算结果[29]

图 13-24 人工势垒边缘结的夏皮罗台阶高度与微波电压的关系

四、局部弱化微桥

为了在具有高临界电流密度的 YBCO 超导薄膜上制备弱连结，许多物理的或化学的手段曾用来在一个微桥上做局部弱化。札尼 (Zani) 等人[31]采用直径为 70 nm 的高能聚焦离子束(正二价硅离子)来制备局部弱化微桥，其 dc SQUID 在 40 K 温度时临界电流受磁场调制，调制度可达 51%。崔广霁等人[16]以 100 KeV 的氩离子束来弱化桥区，采用电子束光刻胶作为掩膜，在 0.1 μm 宽的狭缝内实现局部弱化 YBCO 膜，其 rf SQUID 可工作于 40～60 K 的温区。罗伯斯 (Robbes) 等人曾采用电脉冲的方法在微桥区造成局部过热来弱化桥区，在 77K 下小心地施加电脉冲使得微桥的临界电流由 10 mA 降到 20 μA。只有在 dV/dI-V 曲线上才能确定夏皮罗台阶的位置。

上述各种局部弱化微桥的共同特点是器件的可控性、稳定性较差，器件的工作温度远低于 60 K。局部弱化区的物理机制也比较复杂，成品率往往较低。这些问题比较难于解决，因而缺乏实际应用的价值。

第三节　超导量子干涉器及其应用

一、磁通变换器

1. 磁通变换器工作原理

我们现在来讨论如何把待测磁场加到 SQUID 环上去。当 SQUID 工作于锁定环路方式时，为提高测量精度，通常把 SQUID 屏蔽起来。圆环状 rf SQUID 器件本身就具有自屏蔽作用。因此，必须解决如何输入待测信号的问题。在实际工作中，待测对象（例如人体）总是要离开 SQUID 器件有一定距离，必须把这种待测信号源与 SQUID 器件用适当的方式联系起来。这是问题的另一个方面。磁通变换器是解决这个问题的有效工具。

磁场变换器由超导线（直径通常为 0.1 mm）绕制而成。包括两个超导线圈。一个称作探测线圈，靠近待测信号源；另一个称作输入线圈。靠近 SQUID 超导环。两个线圈用超导线连接起来，构成超导闭合回路。（见图 13-25）。L_p 表示探测线圈的电感，L_i 表示输入线圈的电感，输入线圈与 SQUID 环的互感为 M_i，输入线圈与调制、反馈线圈之间的电感暂忽略不计。连接输入线圈和探测线圈的两根超导线绞合成麻花状，使其电感尽量小，可以忽略。

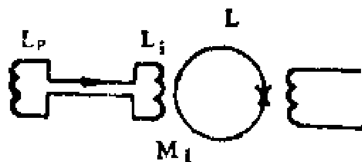


图 13-25　磁通变换器

假设现有待测磁场在探测线圈处产生待测磁通为 $\Delta\Phi_p$。根据超导环路的磁通量子化条件，应保持超导环路的总磁通为零，即

$$N_p\Delta\Phi_p + (L_p + L_i)I = 0 \tag{13-1}$$

式中 N_p 为探测线圈的匝数，I 为超导环路内的超导电流。通过输入线圈与 SQUID 环的互感作用，该电流 I 在 SQUID 环内产生的外加磁通为 $\Delta\Phi_\theta$

$$\Delta\Phi_\theta = -MI = \frac{N_pM}{L_p + L_i}\cdot\Delta\Phi_p \tag{13-2}$$

于是待测磁场在探测线圈处产生的磁通 $\Delta\Phi_p$ 由磁通变换器输入到 SQUID 环，变换成SQUID 环的外加磁通。由 SQUID 系统可以测定 $\Delta\Phi_\theta$，再利用(13-2)式，即可测定 $\Delta\Phi_p$。

2. 磁通变换器的分辨率和最优化条件

由(13-2)式，我们得到

$$\Delta\Phi_p = \frac{L_p + L_i}{N_pM}\Delta\Phi_\theta \tag{13-3}$$

式中 $\Delta\Phi_\theta$ 若视作 SQUID 系统的磁通分辨率，则 $\Delta\Phi_p$ 即为磁通变换器的分辨率。

若 S_Φ 为 SQUID 的磁通噪声功率谱，则依据磁通分辨率的定义

$$\Delta\Phi_\theta = S_\Phi^{1/2} \tag{13-4}$$

并考虑到 $M = \alpha\sqrt{L_iL}$，则(13-3)式变为

$$\Delta\Phi_p = \frac{L_p + L_i}{\alpha N_p\sqrt{L_iL}}\sqrt{S_\Phi} \tag{13-5}$$

我们再来看看如何正确选择 L_p 和 L_i，以达到最优化条件。通常探测线圈是根据工作的要求首先确定的，所以 L_p 和 N_p 是先要定下来的。若 L_p、N_p 已定，如何选择 L_i 呢？我

们求出(13-5)式对 L_i 的一次微商为零,即得(13-5)式的极小值条件:

$$L_i = L_p \tag{13-6}$$

于是,我们总是使得输入线圈电感 L_i 等于探测线圈的电感 L_p。然而,这并不是很容易实现的。关于磁通变换器最佳耦合条件的详细讨论请读者参阅文献[33]。

二、实验室常用 SQUID 仪器

1. 超导磁强计

使用了磁通变换器之后,加上整个 SQUID 锁定环路系统,就构成了一个超导磁强计,我们现在来看一下该超导磁强计的磁场分辨率。

通常,探测线圈选做 1 圈,即 $N_p = 1$,若探测线圈的环路面积为 A_p,并且满足最优化条件 $L_i = L_p$,由于探测线圈电感 L_p 与其环路面积的平方根成正比,

$$L_p \sim A_p^{1/2}$$

所以,我们可由(1.3-5)式得到

$$\delta H_{\min} = \frac{\Delta\Phi_p}{A_p} \sim \frac{1}{A_p^{3/4}} \tag{13-7}$$

该式表明,探测线圈面积越大,则 $\delta H_{\min}$ 越小,即磁场分辨率越高。该超导磁强计的灵敏度越高。当然,探测线圈面积不能任意扩大,受多种因素的限制。

若取探测线圈直径为 60 mm,其电感 $L_p \approx 40\text{nH}$,若

$$S_\Phi/2\alpha^2 L \approx 7 \times 10^{-30}\text{J} \cdot \text{Hz}^{-1},$$

则

$$\delta H_{\min} \approx 5 \times 10^{-12}\text{GHz}^{-\frac{1}{2}}。$$

一般来讲,超导磁强计的磁场灵敏度为 10^{-9}—$10^{-11}\,\text{GHz}^{-1/2}$。

在上面已谈到的 SQUID 锁定环路中,把反馈电流加到反馈线圈上去从而使 SQUID 仍处于零磁通工作点,称之为"零磁通法"。这是提高 SQUID 灵敏度的重要方法。

与零磁通法相似,把反馈电流同样加到反馈线圈上去,但反馈线圈不是直接与 SQUID 环路相耦合,而是直接与磁通变换器相耦合,如图 13-26 所示。外加磁场在探测线圈产生外加磁通 $\Delta\Phi_p$,在输入线圈内产生输入电流 δI_i,通过输入线圈 L_i 与 SQUID 环的互感 M_i,在 SQUID 内产生外加磁场 $\Delta\Phi_\theta$,通过 SQUID 线路在输出端产生输出电流。将该电流通过反馈电阻 R_f 加到反馈线圈 L_f 上去,通过互感 M_f 在磁通变换器中产生反向电流 $-\delta I_i$,刚好

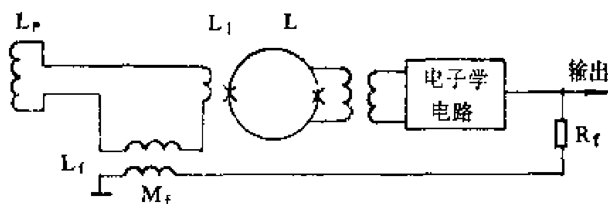


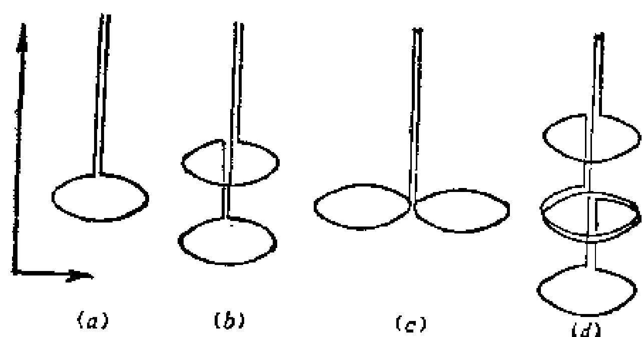
图 13-26 零电流法磁通锁定 SQUID

抵消原来的输入电流 δI_i,使得输入线圈仍保持为零。由反馈电阻 R_f 上可用校正过的读出仪器读出待测磁通 $\Delta\Phi_p$。把这种方法与"零磁通法"相区别,称之为零电流法。这也是提高超

导磁强计灵敏度的优良方法。

2. 超导磁梯度计

我们把磁通变换器的探测线圈略作变化，即可构成各种形式的磁梯度计探测线圈。如图13-27所示。图13-27 *a* 为超导磁强计的探测线圈，是单圈的。把尺寸、形状完全相同的两个探测线圈重迭起来，线圈平面与 z 轴垂直，z 轴刚好通过两线圈的圆心，相距 Δz。若在 z 方向的外场是均匀的，则在两个线圈内产生完全相同的磁通 $\Delta\Phi_p$，因而产生完全相同的电流 ΔI_i，但由于两个线圈的连接方法刚好是反接的，故两个数值相等、方向相反的电流刚好完全抵消掉，在输入线圈中无输入电流。参看图13-27 *b* 和图13-28。如果磁场在 z 方向不均匀。即 $\Delta H_z = H_{z_1} - H_{z_0} \neq 0$。则在输入线圈内产生差值电流，由该差值电流可通过 SQUID 系统测定 ΔH_z，两线圈的距离 Δz 是精确已知的，于是就测量到了 dH_z/dz，即磁场分量 H_z 沿 z 方向的梯度。



(*a*) 磁通变换器；(*b*) 一次微商梯度计；(*c*) 对角化梯度计；
(*d*) 二次微商梯度计

图13-27 磁梯度计探测线圈

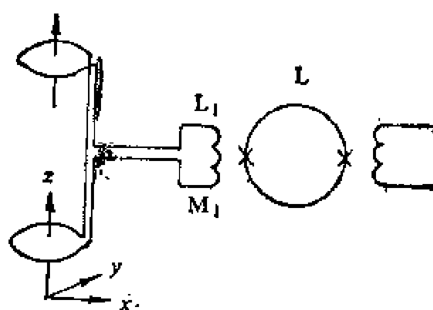


图13-28 一次微商梯度计

若两个尺寸、形状相同的探测线圈摆成图13-27 *c* 的形式。则构成 dH_z/dx 一次微商梯度计探测线圈。

若把图13-27 *b* 所示的 dH_z/dz 一次微商梯度计放上两个，并将其差值电流反向相接(如图13-27 *d* 所示)，可构成二次微商梯度计。若两个一次微商梯度计中产生的差值电流数值相等，而方向刚好相反，则最后在输入线圈中仍然无输入电流，SQUID 系统的输出指示为零。这说明磁场分量 H_z 在 z 方向是均匀梯度场。即 d^2H_z/dz^2 为零。若有输出，则可测量出磁场分量 H_z 在 z 方向的二阶导数，即 d^2H_z/dz^2，这就是二次微商梯度计。

一般来讲，磁信号源产生的场是不均匀的，而且是离信号源越近越不均匀。离的越远越均匀。当我们用磁梯度计测量磁信号时，对非匀场敏感，对匀匀场不敏感。也就是对近处信号敏感，对远处产生的信号不敏感。利用磁梯度计的这一特点，我们可以使超导磁梯度计尽量靠近待测信号源(例如人体胸腔心脏部位)，可以消除远处干扰信号源的影响，从而测出近处的待测微弱磁信号(例如心磁图)。我们称磁梯度计的这种鉴别信号的能力为空间鉴别能力。这对生物磁性研究是很有效的手段。

图13-28为一次微商梯度计的原理图。在实际的超导磁梯度计中，两个探测线圈要加工得尽量严格一致。线圈要装得很牢靠，避免任何振动、松动现象，否则会严重影响仪器的灵敏度。梯度计线圈要进行仔细认真的调整。采取适当的平衡调整措施，平衡度可以达到优于

1 ppm。当两个探测线圈直径为 6 cm、相距为 20 cm 时，其灵敏度可达 10^{-12} Gcm^{-1}Hz$^{-1/2}$。超导磁梯度计的典型灵敏度数值为 10^{-11} Gcm^{-1}Hz$^{-1/2}$。

图 13-29 为布雷纳 (Brenner) 等人[34]所使用的二次微商梯度计原理图。他们使用该 SQUID 二次微商梯度计在城市环境噪声的条件下(未加磁屏蔽室)，记录了人脑受激视觉神经场信号。他们使用的 *rf* SQUID 磁通锁定环路系统并无特殊之处。主要之点在于：使用了三个补偿线圈与二次梯度计线圈相串联，以实现梯度计的平衡调整。三个补偿线圈放在三个互相垂直的方向上；两个在水平方向(x 和 y 方向)，一个在垂直方向 (z 方向)。

3. 磁化率计

SQUID 磁化率计可以成功地用来研究极弱磁性材料或只含有微量磁性杂质样品的磁化率。我们利用图 13-30 来简单地说明一下 SQUID 磁化率计的工作原理。两个反向绕制的、具有相同参量的线圈构成了一次微商梯度计探测线圈。铌管在均匀轴向外磁场 $\boldsymbol{H}_0$ 作用下由正常态进入超导态，使铌管内部冻结了稳定的磁通，磁场强度为 $\boldsymbol{H}_0$，此时若不放样品，则

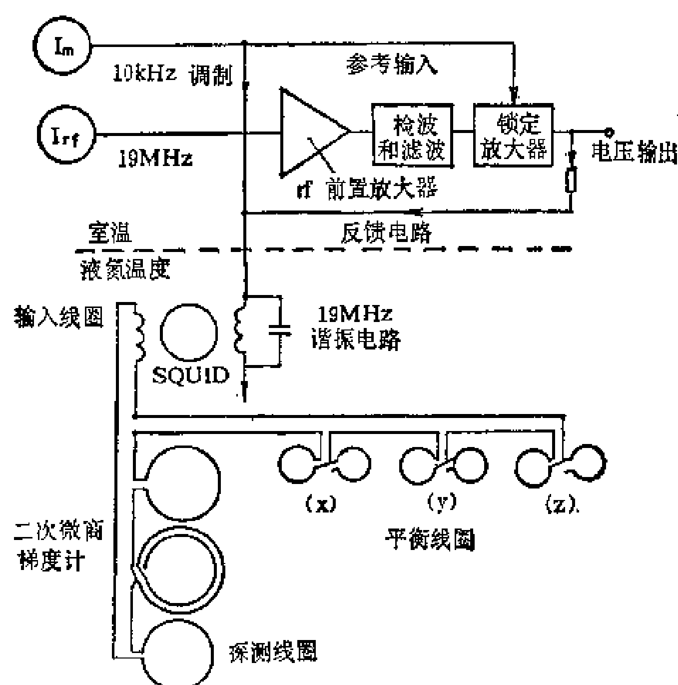


图 13-29 SQUID 二次微商梯度计原理图[34]

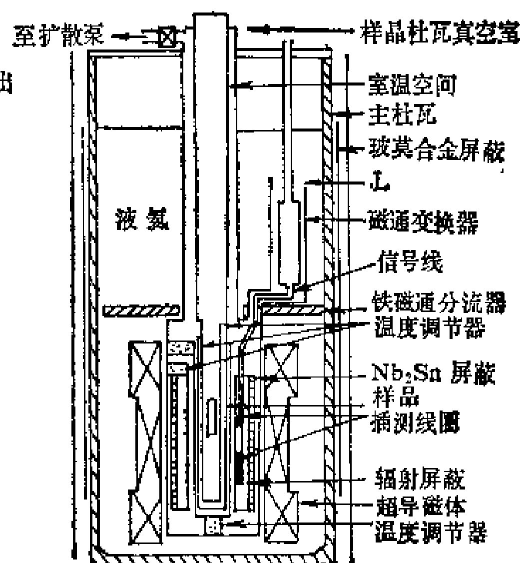


图 13-30 SQUID 磁化率计示意图

SQUID 一次微商梯度计的输出为零。假定在一个线圈内放入样品，于是该线圈内的磁感应强度 $\boldsymbol{B}$ 为

$$\boldsymbol{B}=(1+4\pi\chi)\boldsymbol{H}_0$$

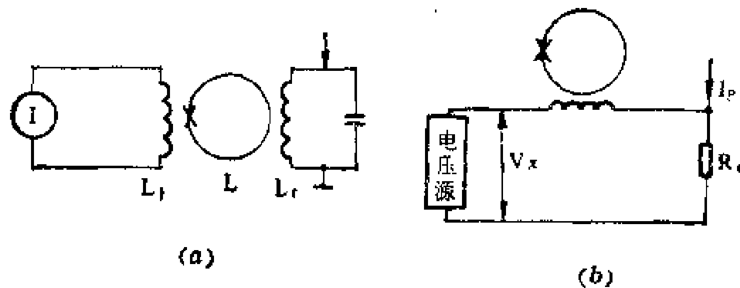
假定放在左侧线圈内的样品不影响右侧线圈内的磁场，则 SQUID 一次微商梯度计的输出正比于 $\boldsymbol{B}-\boldsymbol{H}_0=4\pi\chi\boldsymbol{H}_0$ 由此即可求出样品的磁化率 χ。

实际情况要复杂得多。两个线圈并非完全平衡，样品架本身的磁化率值会对实验结果造成明显影响，这些影响可以用放样品及不放样品的两次测量来加以扣除。即使作了这些扣除，也不容易立即求出样品的磁化率。因为 SQUID 输出信号是给出的两线圈内磁通量的差值 $\Delta\Phi$，而 $\Delta\Phi$ 不仅与样品的磁化率有关，还与样品的体积和形状有关。对于具有规则几何形状(例如球形、圆柱形)的样品，可以使用计算方法来求出磁化率 χ。另一种有效的方法是用标

准样品来标定磁化率计。标准样品的磁化率是已知的，并具有与待测样品相同的形状。目前出售的 SQUID 磁化率计商品已经做得相当完善，样品温度可在 2 K～400 K 范围内调节，控温精度优于 0.02 K。样品可以方便地从室温插入到测试室。磁场可在 0—50 KG 范围内选择。当磁场高于 10KG 时，磁化率测量的灵敏度为 10^{-11} emu/cm^3。

4. 高灵敏度检流计和电压计。

如果我们把 SQUID 磁强计的探测线圈用一个待测电流源来代替，则立刻构成 SQUID 检流计或指零仪，如图 13-31 *a* 所示。电流灵敏度可达到 $1\times10^{-11}\ \mathrm{A}/\sqrt{\mathrm{Hz}}$。图 13-31 *b* 为 SQUID 电压计的示意图。在已知电阻 R_0 上通入电流 I_p，将电阻 R_0 上的电压与待测电压 V_x 相比较，当 SQUID 指零仪指零时，得到 $V_x=I_pR_0$，这里 I_p 和 R_0 是已知量或可标定量，于是测量出电压 V_x 的值。SQUID 电压计的灵敏度可高达 $10^{-15}\ \mathrm{V}/\sqrt{\mathrm{Hz}}$。利用 SQUID 具有 0～10 KHz 左右的频响特性，亦可把 SQUID 检流计作为交流电桥的指零仪。利用该交流电桥，可以测量电阻、电感或互感，并且具有相当高的灵敏度。例如，在 4.2 K 温度下，测量一支约 $10^{-5}\,\Omega$ 的电阻，其分辨率可达 $10^{-10}\,\Omega$，而功耗仅为 2×10^{-12} W。还可用它来测量仅有 10^{-12} H 的互感变化。



(*a*) SQUID 检流计(指零仪)； (*b*) SQUID 电压计

图 13-31

5. 噪声温度计

根据噪声理论，电阻 R 处于温度 T 时，其热噪声的噪声电压方均值为

$$\overline{V_n^2}=\int 4kTR\,df \tag{13-8}$$

式中 k 为玻尔兹曼常数，T 为绝对温度，df 为频率间隔。利用约瑟夫森效应，可以设法观测噪声电压，从而来测定温度，此即所谓噪声温度计[35]。它适用于 1 mK～1 K 温区。

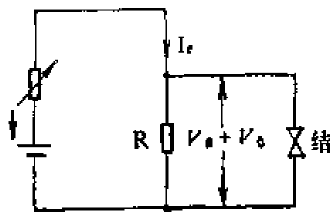


图 13-32 噪声温度计工作原理示意图

将一已知电阻 R 与一个约瑟夫森结相并联，并用直流电源对电阻 R 进行直流偏置，如图 13-32 所示。通常 $R\approx10^{-5}\Omega$，偏置电流 $I_0\approx10\mathrm{mA}$。电阻上的端电压为

$$V=I_0R+(\overline{V_n^2})^{1/2} \tag{13-9}$$

式中第二项为由(13-8)式所决定的噪声电压方均根值。电阻 R 的端电压也就是约瑟夫森结的偏置电压。由于 R 远小于结电阻，$I_0\gg I_c$，故结的约翰逊噪声与电阻 R 上的约翰逊噪声要小得多，可以忽略不计。根据约瑟夫森基本方程式(12-2)，我们有

$$f = \frac{2e}{h} V = V/\Phi_0 \tag{13-10}$$

由于(13-9)式中 $I_0R \gg (\overline{V}_n^2)^{1/2}$，故结中产生一个 $f_0 = I_0R/\Phi_0$ 的高频信号并被较低频率的由噪声电压引起的信号所调制，或者说在 f_0 附近附加了噪声引起的边频带。显然边频带具有频率涨落的性质。根据频率调制理论，与该频率涨落相对应的线宽为

$$\Delta f = 4\pi kTR/\Phi_0^2 = (4.03 \times 10^7)RT \tag{13-11}$$

利用窄带接收机测量 $f_0 = I_0R/\Phi_0$ 附近边频带的线宽 Δf，即可测量出绝对温度 T。这是用频谱分析法表示测量温度。另外亦可采用计数法，即在固定的时间间隔 τ 内多次重复测量经过放大的结中振荡信号的计数结果，从而求得方均偏差为

$$\sigma^2 = \overline{(f - \overline{f})^2} = 2kTR/\tau\Phi_0^2 = (6.4 \times 10^6)RT/\tau \tag{13-12}$$

由此而求出绝对温度 T。

图 13-33 为使用计数法的噪声温度计线路方框图[36]。把电阻 R(用硅青铜做成)放入 rf · SQUID 超导环内，构成所谓电阻性 SQUID[37]。

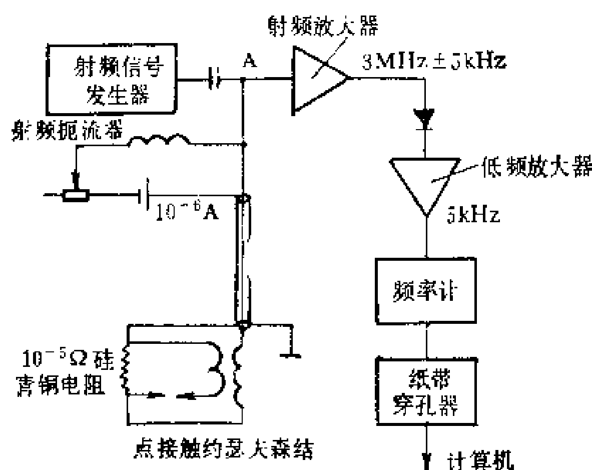


图 13-33 SQUID 噪声温度计线路方框图[36]

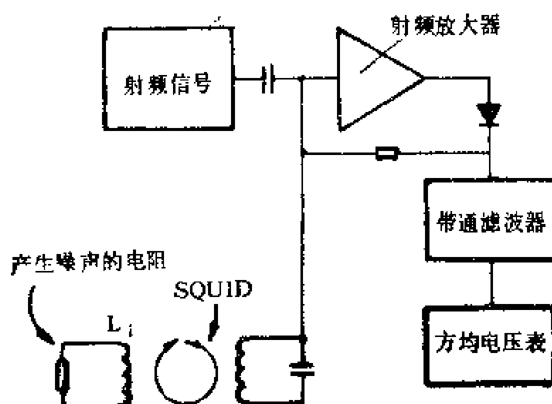


图 13-34 利用磁通锁定式 rf SQUID 构成的噪声温度计

另外，也可以利用高灵敏度的 SQUID 检流计来测量电阻 R 上产生的噪声电流 $\overline{I}_N^2(f)$，如图 13-34 所示。把电阻 R 作为噪声电流源，噪声电流通过输入线圈 L_i 与 SQUID 相耦合[38]。该 SQUID 工作于磁锁定方式。由该噪声电流所产生的磁通噪声为

$$\Phi_N = M \cdot I_N(f)$$

再利用公式

$$\overline{I}_N^2(f) = \frac{\overline{V}_N^2(f)}{R^2 + \omega^2 L_i^2} = \frac{4kT}{R} \cdot \frac{df}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{13-13}$$

即可求出温度 T。该式中 $\tau = L_i/R$，$\omega = 2\pi f$，df 为频带宽度。

三、SQUID 磁强计单板机

全铌隧道结积成电路在 80 年代得到了充分发展[39]，该积成电路的基本单元是 dc SQUID (一个超导环内包含两个约瑟夫森器件)及其各种派生形式。日本富士通 (Fujitsu) 公司利用全铌隧道结积成电路技术研制出 SQUID 磁强计单板机[39]。该单板机包括了探测线圈、输入

线圈、SQUID 核心元件及反馈电路。该单板机采用数字式反馈电路和超导环路来代替一般SQUID 磁强计中所使用的锁定放大器模拟式反馈电路，从而有利于积成电路化。

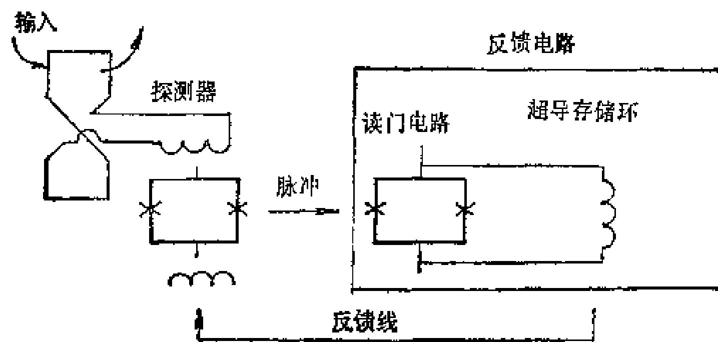


图 13-35 SQUID 磁强计单板机的原理方框图

图 13-35[39] 为 SQUID 磁强计单板机的原理方框图。8 字形探测线圈用来检测待测信号，线圈尺寸为 1.1 mm × 3.2 mm。该探测线圈与输入线圈组成磁通变换器。输入线圈由 20 匝超导线圈构成(平面积成型)，与 SQUID 相耦合。SQUID 的脉冲式输出信号与读出门电路相耦合。读出门电路与一个超导存储环构成闭环反馈电路。反馈信号通过反馈线圈与SQUID 核心元件相耦合。SQUID 核心元件的磁通灵敏度为 $7 \times 10^{-5}\ \Phi_0/\sqrt{\mathrm{Hz}}$。该 SQUID 磁强计单板机的磁场灵敏度为 $4.7 \times 10^{-12}\ T/\sqrt{\mathrm{Hz}}$。该单板机的芯片尺寸为 3.0 mm × 3.5mm。

四、高温超导体 SQUID

在多晶 YBCO 高温超导薄膜研制出之后[40]，库克 (Koch) 等人[41]首先报导了用这种膜制出的高温超导体 SQUID，随后有大量的类似报导。人们很快发现若想把高温体 SQUID 投入实际使用必须解决两大问题。一是这种用多晶高温超导膜制备的 SQUID 本身的 $1/f$ 噪声很高，磁通灵敏度比较低。另一个问题是必须研制出高温超导体磁通变换器从而构成磁强计或磁梯度计，否则就很难在液氮温区得到实际应用。通过几年的研究努力，这两个问题已基本得到解决。目前已可成功制出高温超导体 SQUID 单板机，并已开始有高温超导 SQUID 商品出售。高温超导体 SQUID 磁强计将率先成为高温超导体电子学应用的实例。

1. 高温超导体 SQUID 的磁通灵敏度和 $1/f$ 噪声

库克等人[41]首先报导了用 YBCO 超导膜制备成功 SQUID 器件。YBCO 膜是采用电子束蒸发和后退火技术制备的，膜厚度约为 1 μm。采用离子注入技术做成 40 × 40 μm的超导环，环中包含有两个天然晶界微桥，桥宽度为 17 μm。该桥区的临界电流密度在 4.2 K 时为 400 A/cm^2。该 dc SQUID 在不同温度下的 V-Φ 曲线如图 13-36 所示。器件的最高工作温度为 68 K，在 40 K 温度下和 100 Hz 的磁通分辨率约为 $1 \times 10^{-3}\ \Phi_0/\sqrt{\mathrm{Hz}}$。用这类低临界电流密度多晶膜制备的高温超导体 SQUID 的共同性问题是低频噪声很高，器件温度趋近液氮温区时磁通分辨率急剧恶化。

为了探讨高温超导体 SQUID 中 $1/f$ 噪声的起源，费拉瑞 (Ferrari) 等人[42]利用低温超导体 SQUID 测量了由不同质量 YBCO 膜构成的超导环的磁通噪声。低 T_c SQUID 工作于液氦温区。YBCO 超导环本身的温度可在 1.3—125 K 温区内变化，并与低 T_c SQUID 相

耦合。由低 T_C SQUID 可测量高 T_C 超导环在不同温度下的磁通噪声。低质量（T_C 仅为 47 K）的 YBCO 薄膜超导环其噪声功率谱如图 13-37 所示。当频率低于 1000 Hz 时，温度由 4.2 K 升到 44 K，YBCO 超导环的噪环声功率增加 600 倍。当该 YBCO 超导处于正常态时，其噪声功率谱急剧下降，如图 13-38 所示。在图 13-38 中，实心

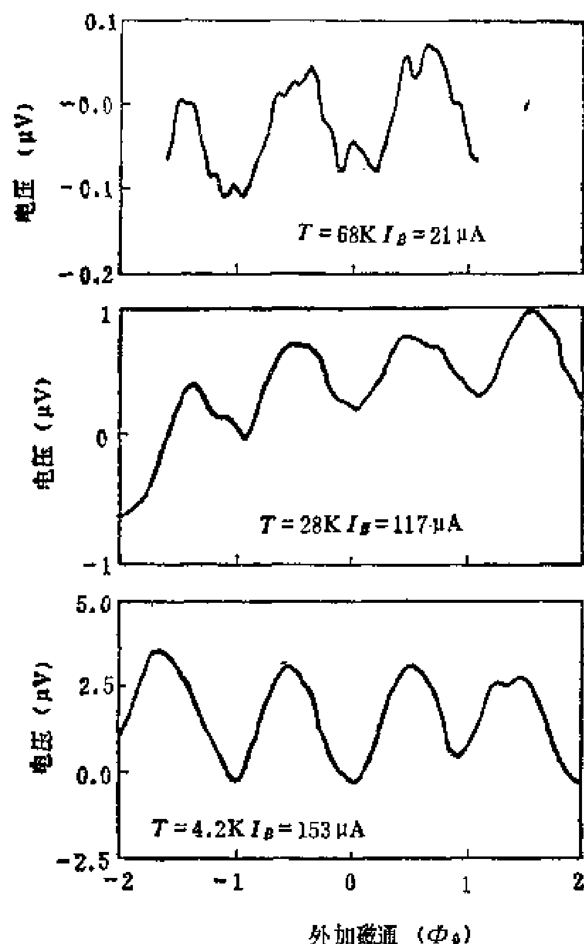


图 13-36　dc SQUID 输出电压 V 与外加磁通 Φ 的关系曲线。测试温度分别为 4.2 K、28 K 和 68 K。电压零点是任意选择的[41]。

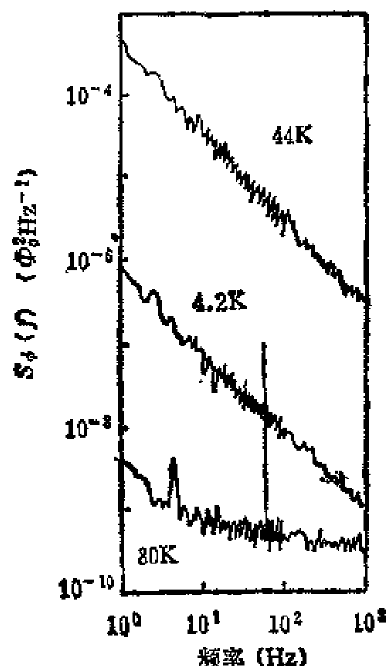


图 13-37　低质量多晶 YBCO 膜的磁通噪声密度谱。该 YBCO 膜的超导转变温度为 47 K[42]。

方块表示低质量多晶 YBCO 超导膜在 1 Hz 时的 $1/f$ 噪声噪声功率密度。图中三角数据表示 a 轴和 c 轴混合取向 YBCO 超导膜的噪声功率密度；图中圆圈数据表示 c-取向 YBCO 超导膜的噪声功率密度。图 13-38 的数据表明，YBCO 膜的质量愈好，相应的超导环的 $1/f$ 噪声愈低。当超导环在径向被切断(即开环)后，其噪声功率密度与未切断(闭环)时的数据基本相同。这表明噪通噪声不是来自超导环中的环路电流，而是来自 YBCO 膜中局域化的磁通涨落、磁通运动。该实验表明：为了降低 $1/f$ 噪声，高温超导体 SQUID 器件及高温超导体磁通变换器都必需使用具有高临界电流密度、高质量的高温超导薄膜。

哥罗斯 (Gross) 等人[40]利用 c 轴取向高质量外延 YBCO 膜和双晶衬底晶界结制备了低噪声的 dc SQUID。在 77 K 温度下，10 kHz 频率时的本征能量灵敏度为 1.5×10^{-30} J/Hz。该本征能量灵敏度在低频下受到 $1/f$ 噪声的制约，在 10 Hz 时的本征能量灵敏度为 1.2×10^{-28} J/Hz。费瑞德 (Friedl) 等人[43]使用高质量外延 YBCO 膜和衬底台阶晶界结制备了低 $1/f$ 噪声 dc SQUID。SQUID 环面积为 $5\times5\ \mu m^2$。在 77 K 和 1 Hz 时的最佳磁通分辨率

为 $1.4\times10^{-5}\,\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$，频率为 5 Hz 以上时向噪声区的磁通分辨率为 $1\times10^{-5}\,\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$。其相应的能量分辨率分别为 2×10^{-29} J/Hz 和 1×10^{-29} J/Hz。

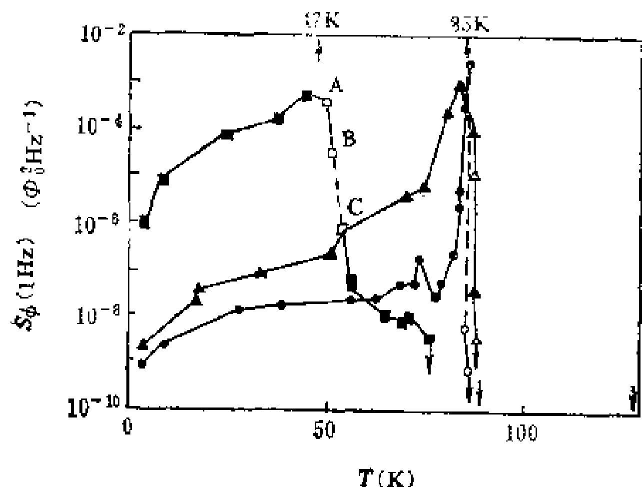


图 13-38 不同质量 YBCO 超导膜在 1 Hz 时的磁通噪声功率谱。方块数据：取自低质量多晶 YBCO 膜，超导转变温度为 47 K。三角数据：取自 c 轴和 c-轴混合择优取向 YBCO 膜，超导转变温度 85 K，4.2K 时 $J_C=2\times10^4\,\text{A/cm}^2$。圆圈数据：取自 c-轴择优取向 YBCO 膜，超导转变温度为 85 K，4.2K 时 $J_C=5\times10^6\,\text{A/cm}^2$。图中方向朝下的箭头表示在膜 T_C 以上时的膜磁通噪声密度[41]

在低 T_c SQUID 中，有两类涨落现象可作为 $1/f$ 的来源：由于磁通线热运动而产生的磁通噪声和临界电流涨落引起的噪声。库克等人[44]对高温超导体 dc SQUID 的 $1/f$ 噪声进行了模型计算并与双晶衬底晶界结 dc SQUID 进行了实验比较。库克等人认为在许多高温超导体 dc SQUID 中以临界电流涨落作为 $1/f$ 噪声的主要来源。采用偏置反转技术[45,46]，改变直流偏置的方向，可以使得 dc SQUID 的电压输出与 SQUID 临界电流的微小变化无关。采用这种技术，使得 dc SQUID 的噪声功率明显下降，在 77 K 和 0.1 Hz 时的 $1/f$ 噪声功率密度为 $1\times10^{-7}\,\Phi_0^2/\text{Hz}$。

对于 rf SQUID 而言，提高谐振回路的谐振频率可以有效地提高 SQUID 的灵敏度[47]。传输函数 $dV/d\Phi=\omega_{rf}L_T/M$，此处 L_T 是谐振回路电感，ω_{rf} 是谐振频率，M为互感。张懿等人[48]采用衬底台阶晶界结技术[16,49]，制备和测量了 150 MHz 谐振频率的 YBCO rf SQUID。77 K 下和 0.3 Hz 处的能量分辨率为 1.4×10^{-28} J/Hz，磁场灵敏度为 $0.9\,\text{pT}/\sqrt{\text{Hz}}$，传输函数 $dV/d\Phi=40\mu\text{V}/\Phi_0$。当 ω_{rf} 进一步提高到 3 GHz 时，77K 下 $dV/d\Phi=18$—$20\,\mu\text{V}/\Phi_0$，0.1Hz 处的能量分辨率为 $(8\pm2)\times10^{-29}$ J/Hz，磁通分辨率为 $(7\pm1)\times10^{-5}\,\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$[50]。

2. 高温超导体磁通变换器和高温超导体 SQUID 磁强计

从实际应用的角度来看，磁场灵敏度指标要比磁通灵敏度指标和能量分辨率指标更为重要。一个具有较小超导环路面积的 SQUID 器件可以具有较高的磁通灵敏度和能量分辨率，然而其磁场灵敏度可能相当低。因为其超导环路面积太小，造成磁场灵敏度低，只有与超导磁通变换器相配合，才能有效地提高其磁场灵敏度，从而具有实际使用价值。这个问题对于高温超导体 SQUID 而言更为突出。为了克服液氮温区较高的热涨落影响，SQUID 器件的 I_C 值一般要取在 5～20 μA。为了保持适当的 SQUID 器件 β 参量 ($\beta=2I_CL/\Phi_0$)，高 T_C SQUID 的电感必须做得比较小，即 SQUID 的环路面积必须比较小。因此，任何高 T_C SQUID 若想投入实际使用，必须与高质量的超导磁通变换器相配合。

魏尔斯突德 (Wellstood) 等人[51]首先研制成功了多匝 YBCO 磁通变换器。为了制做多匝结构，必需采用三层交叉技术，如图 13-39 所示。采用金属掩膜在 MgO 衬底上外延生长

YBCO 底层。然后外延生长 $SrTiO_3$ 绝缘层,在该绝缘层的中心及一侧边界处分别留有窗口,以实现 YBCO 底层与 YBCO 顶层之间的首尾连接,从而构成超导闭合环路。YBCO 顶层是先在所有区域外延生长,然后采用干法刻蚀技术制线宽为 20 μm 的平面型 10 圈线圈。该 YBCO 磁通变换器的超导转变温度为 82 K,在 77 K 时的临界电流为 1.4 mA,临界电流密度为 2×10 A/cm^2。

米克里克 (Micklich) 等人[52]在此基础上试制了 YBCO dc SQUID 磁强计。该磁强计由两个基片组成。在一块基片上采用双外延晶界结技术制备 dc SQUID 核心器件,在另一块基片上制备 YBCO 超导磁通变换器,然后将两块基片对贴起来构成带有 YBCO 磁通变换器的 dc SQUID 磁强计。该 SQUID 磁强计可在 81 K 工作于磁通锁定闭环模式。由于采用了磁通变换器,磁场灵敏度提高了约 80 倍。在 77 K 温度下, 10 Hz 时的磁场灵敏度为 $0.6pT/\sqrt{Hz}$, 1kHz 时的磁场灵敏度为 $0.09\ pT/\sqrt{Hz}$。

欧贺 (Oh) 等人[53]采用类似的技术研制了带有 YBCO 磁通变换器的 dc SQUID 磁强计。在一块衬底上采用双晶衬底晶界结制备 dc SQUID 核心器件,在另一块衬底上制备磁通变换器。两块衬底材料都是 $SrTiO_3$。YBCO 磁通变换器的检测线圈面积为 $0.5 \times 0.5\ mm^2$。该磁强计在 77 K 和 1 kHz 下的磁场灵敏度为 $3.8\ pT/\sqrt{Hz}$。

李 (Lee) 等人[54]首先研制成功做在同一衬底基片上的 YBCO dc SQUID 磁强计。把 YBCO 磁通变换器与 dc SQUID 器件积成在同一衬底基片上,有利于改进 SQUID 与输入线圈之间的耦合,有利于优化 SQUID 磁强计的性能。该单板集成化的 SQUID 磁强计是由三层 YBCO 超导膜及若干绝缘隔离层组成的,其结构的平面图如图 13-40 所示。其中包括三层

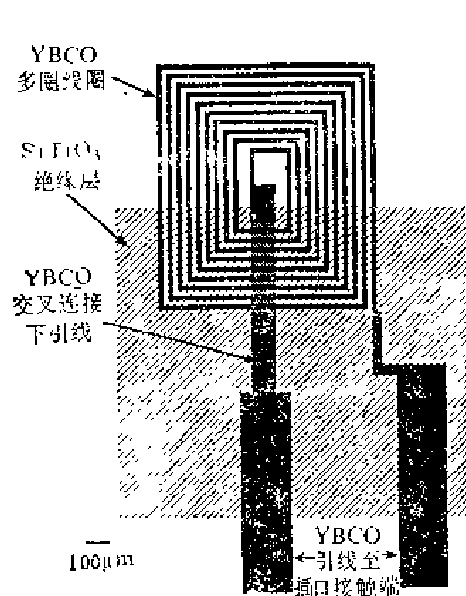


图 13-39 线宽为 20 μm 的 10 圈 YBCO 磁通变换器平面图。底层为 YBCO 交叉层。中间为 $SrTiO_3$ 绝缘层。上层为 10 圈 YBCO 线圈。图中下底部的中间和右侧为 YBCO 顶层引线,与单匝检测线圈相连接[51]

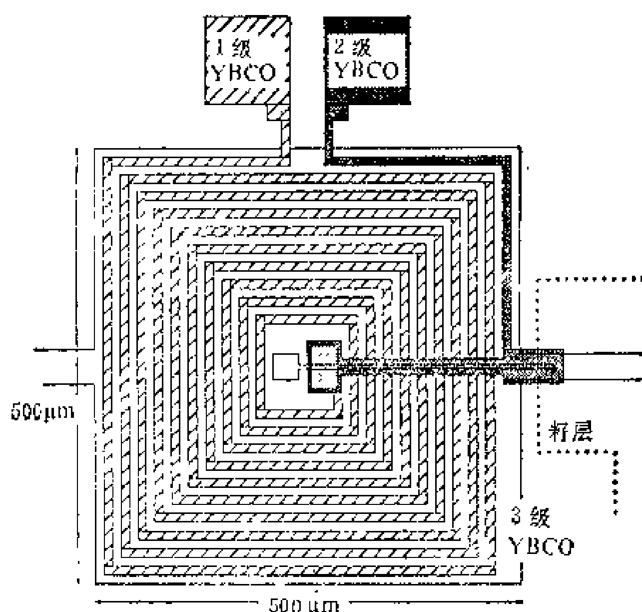
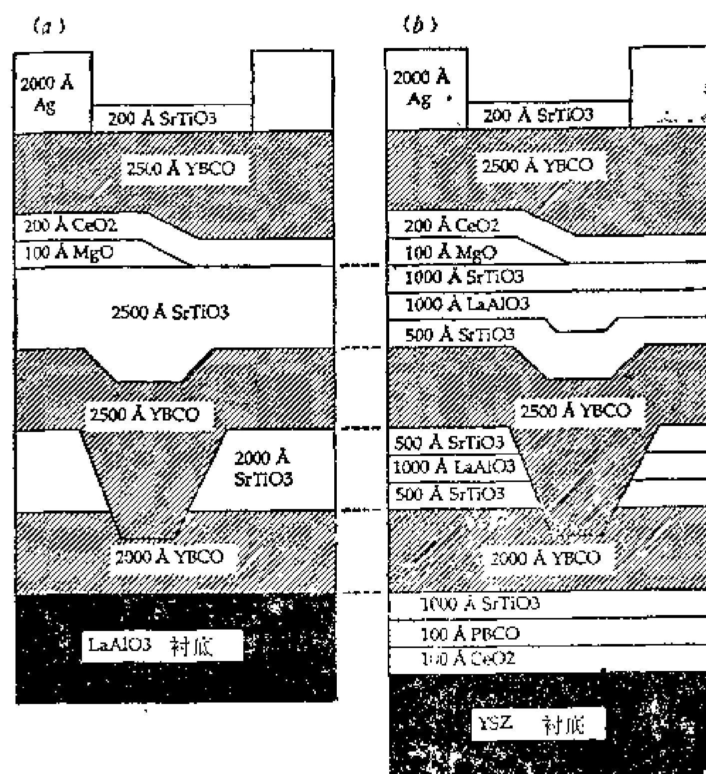


图 13-40 单板集成式 YBCO SQUID 磁强计的结构平面图。第一和第二层 YBCO 膜构成超导磁通变换器。第三层 YBCO 膜为具有双外延晶界结的 SQUID 器件[54]

YBCO 超导膜,两层绝缘隔离层,一层缓冲层和一层籽子层。由底层和中层 YBCO 膜构成超导磁通变换器。检测线圈的面积 $A_p = 60\ mm^2$, 电感 $L_p = 19\ nH$。输入线圈为平面型共

10 圈，其电感为 $L_i=4.5$nH，互感 $M_i=450$ pH。由双外延晶界结制成 SQUID 核心器件，做在第三层 YBCO 膜上。由于使用了集成式超导磁通变换器，SQUID 器件的磁场灵敏度提高了 127 倍。利用公式 $A_{eff}=A_pM_i/(L_i+L_p)$，可算出 SQUID 磁强计的有效面积为 1.1 mm²。图 13-41 为该集成式高温超导体磁强计的立体侧面侧视图。为了确保三层 YBCO 超导膜的超导转变温度均高于 85 K，并且把双外延晶界结做在顶层，就必须做到从衬底开始逐层向上外延生长，并有效地控制各层膜在平面内的晶体取向。这种异质外延多层膜结构是制备高温超导体积成电路的普遍适用的基本要求。由此我们可以看到，高温超导体的积成电路技术要比 Si 集成电路、GaAs 集成电路以及 Nb 集成电路都要复杂和困难得多。



(a) 由 8 个外延层组成的多层结构；（b）由 15 个外延层组成的多层结构

图 13-41 单板集成式 YBCO SQUID 磁强计的立体剖面侧视图[54]

美国康达克塔斯（CONDUCTUS）公司在研究和发展双外延晶界结[11,12]和集成式高温超导体 SQUID 磁强计的基础上[54]，于 1992 年首次提供可工作于液氮温区的高温超导体SQUID 磁强计产品。该产品的核心部分是双外延晶界结 dc SQUID 并与 YBCO 磁通变换器集成在一起的超导磁强计芯片。该芯片装在一个探头上，与一个 dc SQUID 前置放大器和一个小巧的电子学线路相联。在 77 K 时 dc SQUID 的临界电流大于 5 μA，磁场调制输出电压大于 1 μV。SQUID 放大器的电压增益为 1 万倍，频响范围为 0～2.8 kHz，在 10 Hz 时的噪声小于 $5\ \mathrm{nV}/\sqrt{\mathrm{Hz}}$。该磁强计的磁通灵敏度在 100 Hz 时为 $\sim10^{-4}\ \Phi_0/\sqrt{\mathrm{Hz}}$。受其电子学线路的限制，实际上可使用的磁通灵敏度为 $\sim10^{-3}\ \Phi_0/\sqrt{\mathrm{Hz}}$。该产品的照片如图 13-42 所示。该产品可以作为大学生近代物理实验装置，因而产品被命名为 Mr. SQUID。用该产品可以观察研究 SQUID 的基本工作原理，观测夏皮罗台阶。该产品的目的是显示高温超导体电子学应用的可能性。在经过努力改进之后，Dr. SQUID 产品将在市场上出现，作为第一代有实际应用价值

的工作于液氮温区的高温超导电子学产品。

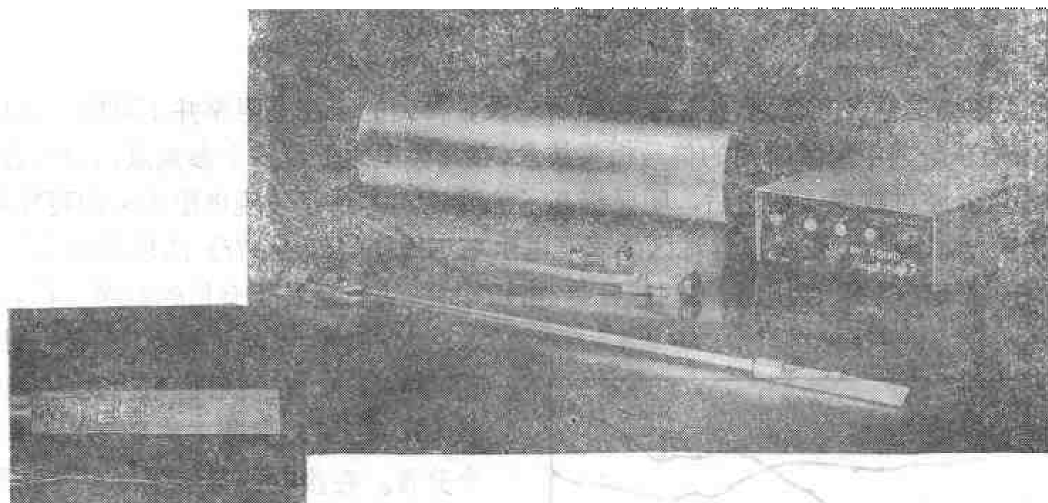


图 13-42　美国康达克塔斯公司的 Mr. SQUID 产品照片。

五、地球物理应用

在 SQUID 出现之前，常规磁强计已成功地应用于地球物理的研究领域。但是常规磁强计的灵敏度不够高，例如质子旋进式磁强计的灵敏度为 10^{-5} G，光泵式磁强计的最高灵敏度为 10^{-7} G。SQUID 磁强计的灵敏度为 10^{-9}—10^{-11} G，而且动态范围大、频率响应可从直流至数十千赫，这给地球物理研究提供了有力的测试手段[55]在 70 年代，SQUID 磁强计和磁化率计已成功地应用于岩石矿样的剩磁、磁化率的测量。最近几年，已开始在野外利用 SQUID 三轴磁强计进行大地电磁测探，了解大地的地质构造，寻找石油、地热、矿藏等资源。SQUID 磁强计和磁梯度计还在航空地质勘测、近海海底勘测、地震预报等应用领域展示出诱人的前景。

1. 大地电磁勘测

克拉克等人[56]成功地发展了一种远参考点大地电磁勘测方法。由电离层或空中闪电活动产生的电磁波垂直向地面辐射，有一部分穿入地壳表面，并不断衰减。该衰减过程中伴随产生微弱的电流，从而在地表层建立起电场和磁场。电磁波的穿透深度 δ 与地壳层的电阻率 ρ 和电磁波的频率 f 有关，可用下式表达

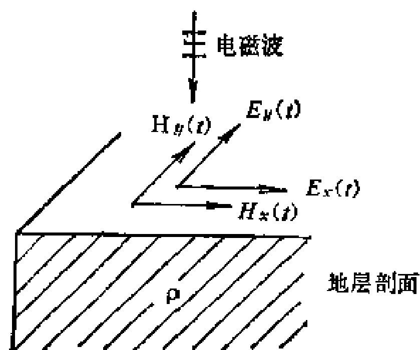


图 13-43　大地电磁勘测示意图

$$\delta \approx 0.5(\rho/f)^{1/2}\text{km} \qquad (13\text{-}14)$$

式中 ρ 以 Ωm 为单位，f 以 Hz 为单位。地壳层的电阻率通常为 $1\sim10^4\ \Omega$m，我们感兴趣的石油、地热等资源的埋藏深度为 0.1～30 km，因而我们最关心的频率范围是10^{-4}—10^2Hz。我们用 SQUID 来测量磁场的水平分量 $H_x(\omega)$ 和 $H_y(\omega)$，同时用地球物理的标准方法测量电场的水平分量 $E_x(\omega)$ 和 $E_y(\omega)$，如图 13-43 所示。电场磁场分量与阻抗张量 $Z(\omega)$ 的富利叶分量之间的关系可以写成

$$E_x(\omega) = Z_{xx}(\omega)H_x(\omega) + Z_{xy}(\omega)H_y(\omega) \qquad (13\text{-}15)$$

$$E_y(\omega) = Z_{yx}(\omega)H_x(\omega) + Z_{yy}(\omega)H_y(\omega) \qquad (13\text{-}16)$$

由该式解出阻抗张量 $Z(\omega)$ 之后，即可利用下式求出表观电阻率 ρ

$$\rho_{xy} = 0.2f^{-1}|Z_{xy}|^2 \tag{13-17}$$

$$\rho_{yx} = 0.2f^{-1}|Z_{yx}|^2 \tag{13-18}$$

然而，由于磁场信号极其微弱，往往被噪声所淹没，得到的表观电阻率并不可靠。克拉克等人利用固体物理研究中经常采用的信号相关技术，在几公里之外设一个参量点，同时测量电场和磁场的分量。经过数据处理之后，明显提高了信噪比，得到了表观电阻率 ρ 的可靠结果。图 13-44 为美国加里弗尼亚州熊谷地区的表观电阻率与周期（$T = 1/f$）的依赖关系。表观电阻率与地质构造（温度、含水量、地质成分等）密切相关，从而提供了有用的参考数据。

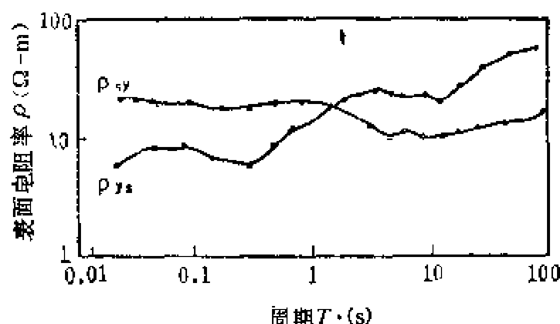


图 13-44 利用 SQUID 磁强计远参考点大地电磁勘测方法在美国加里弗尼亚州熊谷地区测到的表观电阻率对电磁波周期 T 的依赖关系

另一种大地电磁勘测方法是采用人工发射的电磁波，在发射信号源几十公里以外用 SQUID 三轴磁强计来测量 H_x、H_y 和 H_z 三个分量。在接收信号中包括有大线圈发射的信号，也还有电离层向地面自然发射的平面波电磁信号。在现在这种情况下，后者应视作噪声干扰信号。为此另外再使用一个 SQUID 三轴磁强计系统，作为远参考点。这样，通过计算机进行信号处理之后，就可以扣除天然电磁波的干扰。发射信号源通常采用 50 米直径的大线圈（线圈平面与地面平行），用 60 KW 发电机驱动，向线圈内通人频率可调的（频率范围是 10^{-3}—10^3 Hz）方波信号。线圈产生的最大偶极矩约为 ±15 Wbm。人工发射信号的大地电磁勘测技术也同样是获得表观电阻率随位置、深度的变化关系。然而数据处理方法更为复杂。由于用大线圈人工发射的电磁波不能视作平面波，往往利用半均匀空间模型计算出理论曲线，再与实验数据相比较。

2. 岩石磁学和古地磁学

这是 SQUID 磁强计和磁化率计在地球物理研究中首先获得成功的应用领域[57]。现在已有适用于多种要求的、用于岩石磁学和古地磁学的 SQUID 磁强计和磁化率计商品。由岩石矿样的饱和磁化强度可以估计已知铁磁性物质的含量。由磁化率与温度的依赖关系、磁化率的各向异性等都可以获得有关岩石成分、含量等资料，从而有助于地质构造等研究。举一个有趣的列子：用 SQUID 磁强计研究月球岩样，发现当去掉磁场时，样品的磁化强度按 $\ln(1/t)$ 的规律衰减（t 是时间）[58]。

所谓古地磁学，就是由各种岩石样品的剩磁来研究地磁场的历史。这对于地球物理、地质构造年代的研究都是很有用的实验资料。

3. 超导磁梯度计应用于地质航测

目前，常规磁强计和磁梯度计已开始应用于地质航测。航空测量特别适用于大面积快速普查。地磁场异常的探测结果可提示我们在哪个地区可能有铁矿资源，可以帮助我们确定火成岩和沉积岩的交界区。SQUID 磁强计、磁梯度计若应用于地质航测，其优越性是显而易见的，当然也需解决许多新的困难和问题。

4. 海洋波探测和海底探测

海水在地磁场中运动会产生电场和电流，从而产生微弱的磁场。利用放置于海洋水面之上的 SQUID 磁梯度计来测量海洋波所产生的磁场梯度的起伏变化，可以测量出水面以下海水流动的情况。初步的实验是在浅水区海面上的固定平台上进行的[59]。进一步的目标是在飞行于海面附近的飞机上用 SQUID 磁梯度计来测量海水流动情况。

放置于水下海洋床面上的 SQUID 磁强计可以测量海底地壳层不同位置和不同深度处的电阻率。该方法在本质上与陆地进行的大地电磁勘探方法是相同的，然而难度大为增加。电离层的辐射电磁波信号被海水的屏蔽效应所衰减(当然噪声亦同时被衰减)，因而要求超导磁强计具有较高的灵敏度。另外诸如 SQUID 系统在海底确保不发生位置移动、液氦的供给以及氦气的排出等问题均需认真加以解决。在浅水区的海洋床面上已进行了初步的实验[60]。用一个 50 升的液氦杜瓦容器可使 SQUID 维持连续工作三个月，用一个小机械泵和通至水面的管道将氦气及时地排除以保持 SQUID 的稳定工作温度。该系统可用来测量海水的流动，监视水下潜艇的活动，并可应用于地震预报。从海洋开发、军事反潜等方面来看，海底 SQUID 探测系统的应用前景是很吸引人的。

5. 压磁效应和大地构造磁学

在地震发生之前和地震发生期间，该地区的地磁场发生变化。这可能是由于断层线附近的岩石所受应力发生变化，该岩石的压磁效应导致磁场的变化。已经在实验室内利用三分量 SQUID 磁强计来研究岩石的压磁效应。当然实验室内的模拟实验与实际情况有很大的区别，但是这可能对于大地构造磁学的基本机制的研究有所帮助。在野外条件下长时间地监视断层带附近地磁场的变化，有可能成为地震预报的有效实验手段。

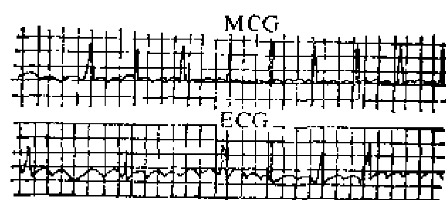


图 13-45 心磁图 (MCG) 和心电图 (ECG)[61]

六、生物磁学应用

最近二十年里，在生物学和物理学之间产生了一门新的学科分支—生物磁学 (biomagnetism)，它是一门用近代物理手段研究生物磁场现象的科学。

在人体的肌肉、神经、器官和组织的活动过程中，往往伴随产生微弱的生物电现象。例如在心脏的搏动过程中，伴随产生较强的生物电流，记录该电流在身体表面的电位差，即是心电图。根据电流产生磁场的物理定律(毕奥-萨伐尔定律)，生物电流也应该产生磁场，即生物磁场。生物磁场信号很微弱，用常规磁强计和磁梯度计是很难测量出来的。SQUID 磁强计出现之后，局面发生了明显的变化。SQUID 磁强计的灵敏度足以测量任何微弱的生物磁场信号。1970 年，柯恩 (Cohen) 等人在美国麻省理工学院的磁屏蔽室内首次用 SQUID 磁强计获得了令人满意的心磁图[61](见图 13-45)，接着，又测量了脑磁图、肺磁图、肌磁图等。七十年代中期，利用 SQUID 磁梯度计在不使用磁屏蔽室的情况下成功地测量了最微弱的生物磁场信号——受激脑磁图[34]。目前在十余个国家的二十多个实验室内正在利用 SQUID 磁强计和磁梯度计开展生物磁学的研究工作，获得了不少很有意义的成果[62]，有一部分正在走向临床诊断应用。例如，生物磁技术一个重要的临床应用是，可以不取肝样而测量肝中含铁浓度。从肝中取出组织进行化学分析对病人很痛苦而又有危险性。使用生物磁技术则无需取肝组织，测量

时只将 SQUID 磁强计置于病者肝部位上即可。又如,对于某些职业,如铸造工、电焊工、矿工等,工人所呼吸的空气中含有高浓度的铁磁性污染物,因而在肺内含有铁磁性污染,用生物磁技术极易探测。详细情况读者可参阅综述性文章[63][64]及其所引文献。

在 80 年代取得重大进展的 Nb 集成电路技术使得多通道 SQUID 脑磁图测量系统得到迅速发展。为了研究人类的脑神经系统,SQUID 是有效的研究手段。80 年代初期和中期的单通道、三通道 SQUID 脑磁图测量系统只能记录较少的数据,为了准确测定脑神经活动中心的位置,必须多次移动 SQUID 探头的位置,这样既耗费时间也不可能获得在同一时间脑部不同位置产生的磁信号。德国西门子公司的赫尼析(Hoenig)等人[65]制做了 37 通道一次微商梯度计。采用全 Nb 集成电路技术制备了 dc SQUID 核心元件及磁通变换器的输入线圈。其磁场灵敏度为 $10\,fT/\sqrt{\text{Hz}}$。经过两年运转,已显示其临床应用价值。

美国罗斯-阿拉马斯(Los Alamos)国家实验室正在计划制做 93-130 通道脑磁图 SQUID 系统[66],该 SQUID 多通道列阵可复盖头部的大部分,可显著缩短测量时间、降低测量误差、提供更多和更准确的信息。

芬兰赫尔辛基技术大学与芬兰纽若麦哥(Neuromag)公司及美国 IBM 公司合作,开始使用 122 通道脑磁图 SQUID 系统开展脑磁研究[66]。该 122 通道脑磁图 SQUID 系统采用低 T_C SQUID 器件,在一个高质量磁屏蔽室内使用。该系统可在毫秒时间尺度内直接测量头盖骨之上的全部信号,这对人体知觉的脑神经活动研究是极为重要的。利用该系统可对脑两半球的信号过程进行仔细的比较。该脑磁图(MEG)检测系统有可能与医用核磁共振成像(MRI)检测系组合使用。MRI 检测系统可提供清晰的非侵人性(非接触性)解剖学结构,MEG 检测系统可提供功能信号图谱。这样就可以把异常部位的解剖学数据与功能信号数据组合在一起从而给出一个积成的完整图象,导致具有临床应用意义的前景,开创神经磁学的新纪元。

利用高温超导体 SQUID 系统来检测心磁图和脑磁图已有若干报导。在磁场灵敏度和 $1/f$ 噪声指标得到进一步改进之后,工作于液氮温区的高温超导体 SQUID 检测系统将会大大促进生物磁学的研究进展和医学临床应用。

用超导量子干涉仪研究生物磁性涉及十分广泛的令人感兴趣的问题,例如[64]:

心脏病理研究

胎儿心磁信号研究

癫痫病

神经外科病理定位

神经活动过程

精神病机理

心理反映研究

与人体不同部位感觉所对应的脑皮层活动的部位研究

睡眠梦幻机制

视觉神经分解能力

听觉反映通道

骨骼肌紧张与松弛状态的磁信号

肺磁职业病

肺自身净化功能

肝磁研究
针灸反映研究，针灸麻醉，痛感机制
经络研究
气功研究
特异功能研究
各种磁疗原理
生物胚胎发育时的磁信号
某些昆虫、鸟类感知地磁之机制
电磁辐射对生物体的影响等
随着高温超导体 SQUID 的技术发展，生物磁性学科及其应用必将取得突出的进展。

七、在基础物理研究中的应用

SQUID 已广泛应用于基础物理研究之中。在这里我们仅举两个比较重要的实例。

首先介绍一下 SQUID 在引力物理方面的应用。近几年来，在地球上的不同地点建立起十余个引力波探测实验室。用几百公斤甚至几吨重的大铝棒作为引力波探测天线。大铝棒表面附着一层超导材料，在低温下用磁场将铝棒悬浮起来。当天体演变中的某个事件发出引力波辐射时，地面观测站的引力波天线(大铝棒)受到该引力波的作用，将产生极其微弱的机械振动。只有利用 SQUID 才能有效地检测这个微弱的机械振动，使探测系统具有很高的品质因素和极限灵敏度。利用 SQUID 及超导体迈斯纳效应而构成的超导引力计和引力梯度计也成功地应用于引力常数 G 的测量以及引力常数异常变化的研究之中。

另一个有趣的例子就是用 SQUID 磁强计来检测磁单极子。1931 年狄拉克 (Dirac) 预言宇宙里存在磁单极子，它的磁荷 g 比电荷大 137/2 倍，发出的磁通量为磁通量子 Φ_0 的 2 倍。人们正在利用 SQUID 磁强计来检测磁单极子，从而在实验上找到确实的证据说明磁单极子的存在[67]。1982 年 2 月 14 日曾记录了一个与狄拉克理论相符合的事例，然而有人对此提出异议。尽管如此，人们仍在以极大的耐心和热情来不断改进检测磁单极子的 SQUID 实验系统，期待着获得更确凿的实验证据。

八、空间磁测应用

对于太阳系物理的实验研究来说，空间磁场测量是非常重要的。它可以用来确定来自太阳或载荷粒子的踪迹，确定太阳系各行星和卫星是否存在电离层和本征磁场，确定太阳风与各行星、卫星的相互作用。利用放在人造卫星或人造飞行器上的磁强计可以在较短的时间内获取整个行星上空空间磁场变化的大量数据。SQUID 磁强计的频响特性能够提供这种时间变化磁场测量的最高分辨率[68]。

有人建议，在两个飞行高度都是 200 km 而且相距亦为 200 km 的人造地球卫星上放置 SQUID 磁强计，可以构成甚长基线磁梯度计[68]。它可以获得检测地球反常磁谱的最佳信噪比，有效地鉴别太阳风起伏、太阳风与磁性外空间表面相互作用的干扰。这将是一种可以勘测约 1 km 直径矿床的新型磁强计勘测系统。

九、SQUID 的初步工业应用可能性

外斯托克（Weinstock）等人[69]在十年前即开始了使用 SQUID 来进行无损鉴定研究。研究的对象是钢材中的缺陷和疲劳损伤。利用 SQUID 梯度计的高灵敏度和高空间分辨率可以检测铁磁性材料的磁异常行为。唐那森（Donaldson）等人[70]曾在美国石油公司支持下研究用 SQUID 磁梯度计探测钢板表面裂缝的能力。

伯林哈姆（Bellingham）等人[71]曾利用 SQUID 来研究电化学腐蚀过程。米斯拉(Misra)等人[72]用 SQUID 梯度计研究了高抗蚀性不锈钢（Fe-18%Cr-8%Ni）在经受 500℃～800℃加温过程之后抗蚀能力下降的行为。

上述研究结果均已证明 SQUID 梯度计可有效地应用于钢材的无损鉴定。能否具有工业上实际应用的竞争力主要取决于设备及实验费用。美国一家公司已经研制出高分辨率SQUID扫描磁强计应用于钢材的质量控制和无损检测。该高分辨率 SQUID 扫描磁强计的灵敏度比现存的扫描磁强计高一千倍以上。该仪器已得了美国著名的"R&D100"研究与开发日项奖。

第四节　微波及远红外应用

在本节中，我们首先介绍约瑟夫森器件和 S－I－S 单粒子隧道器件视频宽带检测器和混频器，然后介绍约瑟夫森器件参量放大器和微波电磁辐射源，并随之作一简单小结。高温超导体在微波方面的应用是高温超导电子学的一个重要领域，主要是侧重在无源微波器件(指滤波器、谐振器、延迟线、耦合器、环型器、超导天线及小型超导谐振腔等)，在卫星通讯、航天科学中的应用，我们将概括加以介绍。高温超导薄膜在红外探测器方面的应用是一个值得重视的新领域，我们亦将概括加以介绍。

一、视频宽带检测器

所谓"视频检测"，是指对高频信号的检测结果采用低频显示仪器(例如示波器、$X-Y$记录仪)直观地显示出来的一种技术。

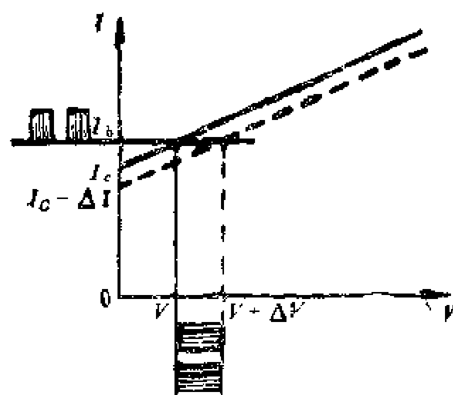


图 13-46　约瑟夫森结视频检测器的 I-V 曲线。

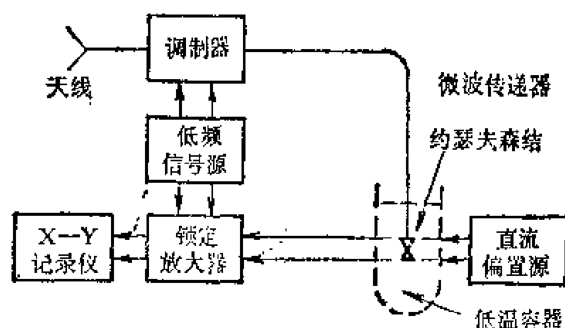


图 13-47　约瑟夫森结视频检测器线路方框图

若一约瑟夫森结用恒流源进行偏置，当存在外加辐射场时，其 $I-V$ 曲线会发生变化。设偏置电流为 I_b，将待测高频信号进行调制，信号输入与截断两种状态交替进行，其交替变化

的频率是低频的，则结两端的输出电压出现周期变化的检测信号，如图 13-46 所示。让直流偏置电流 I_b 略大于临界电流 I_C，无高频信号时结电压为 V_0，有高频信号时结电压为 $V_0+\Delta V$。在低频显示仪器上记录 $V-t$ 曲线，即为视频检测信号。视频输出信号与高频信号电流的平方成正比，属于平方律检波。

约瑟夫森器件的宽带视频检测方框图如图 13-47 所示。待测高频信号由天线接收。低频信号源驱动一个微型电机，该电机带动一个扇板旋转，使待测信号通入或阻挡，构成一个调制器。直流偏置电源提供一个固定的偏置电流 I_b（I_b 略大于 I_C）。约瑟夫森结放在低温容器中。结输出电压送进锁定放大器的输入端，经放大和解调之后，再经过积分器积分，锁定放大器的直流输出信号即正比于高频输入信号的功率电平，用 X-Y 记录仪记录下来。该系统具有较宽的通带，故称作宽带视频检测器。

近几年来，发展了一种 S-I-S 结检测器。所谓 S-I-S 结，系指由超导膜——势垒层——超导膜构成的单粒子隧道结。其检测系统与图 13-47 类似。其根本区别在于：约瑟夫森结检测器是利用约瑟夫森效应，其电流偏置点 $I_b\approx I_C$，$V_0\approx 0$；而 S-I-S 结检测器（又称作准粒子检测器）是利用准粒子隧道电流的高频效应。先利用一个小的直流磁场使该 S-I-S 结只出现单粒子隧道的 $I-V$ 曲线，偏置电流很小，$I_b\approx 0$，而 V_0 处于能隙电压附近，即 $V_0\approx 2\Delta/e$。高频信号注入后，S-I-S 结的准粒子隧道 $I-V$ 特性发生变化，结的电压由 V_0 变为 $V_0-\Delta V$，如图 13-48 所示。因此，同样可以获得宽带视频检测的效果。

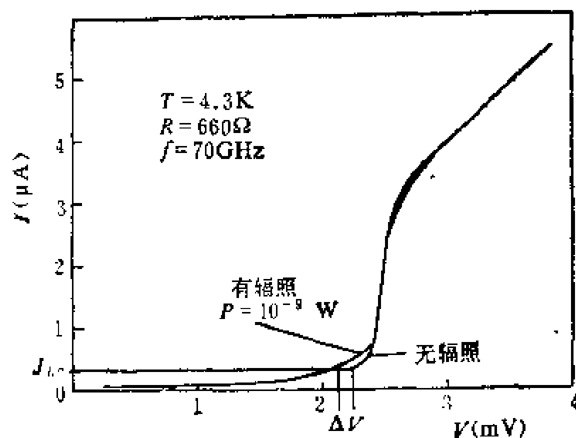


图 13-48　S-I-S 结检测器的 I-V 曲线

下面介绍表征视频检测器性能的三个重要参量：

(1) 响应率 η_r：它表示单位信号功率辐照下结的响应电压。即

$$\eta_r=\Delta V/P \tag{13-19}$$

式中 ΔV 为结的响应电压，P 为微弱输入信号的资用功率。η_r 的单位是 V/W。

(2) 等效噪声功率 NEP：它表示检测器的固有噪声比相联放大器的噪声大得多时，获得与固有噪声相同响应时的输入信号功率。若用 $\langle V_n\rangle$ 表示均方根噪声电压，则

$$\mathrm{NEP}=\langle V_n\rangle/\eta_r \tag{13-20}$$

(3) 最小可分辨温度 $\Delta T_{\min}$：它表示检测器的输入端最小可识别的噪声温度。可写成

$$\Delta T_{\min}=\frac{\mathrm{NEP}}{kB\sqrt{\tau}} \tag{13-21}$$

式中 k 为波尔兹曼常数，B 为检测器的高频有效噪声带宽，τ 为后级积分器的积分时间常数。通常取 $\tau=1\mathrm{s}$，于是

$$\mathrm{NEP}=kB\cdot\Delta T_{\min} \tag{13-22}$$

由宽带视频检测器构成的毫米波段（特别是短毫米波段）接收机首先应用到了射电天文观测。已成功地使用约瑟夫森结宽带视频检测器观测了太阳、月亮、金星、木星 3 C273 和银河系

中心等目标。

约瑟夫森结检测器和 S-I-S 结检测器所达到的指标水平见表 13-1[78]。

表 13-1 约瑟夫森结检测器和 S-I-S 结检测器的性能

作者		年	f(GHz)	NEP(W/√Hz)
约瑟夫森结检测器	Kaufer 等[74]	1972	90	5×10^{-15}
	Tolnen 等[75]	1976	90～120	3×10^{-14}
	Divin 等[76]	1978	150	1×10^{-14}
S-I-S 结检测器	Vernon 等[77]	1977	9	5×10^{-16}
	Richards 等[78]	1980	36	2.6×10^{-16}
	Hurtfuss 等[79]	1980	70	1.7×10^{-15}

二、混频器

超外差式接收机是一种灵敏度高、选择性好、调谐方便的接收机，该接收机的前端——混频器是其核心部分。混频器必须是一个非线性元件，而约瑟夫森器件所具有的高度非线性特性刚好能满足这一要求，同时它还具有等效噪声温度低、变频效率高等等优良性质。

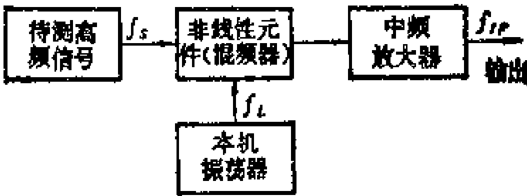


图 13-49 混频器的基本工作原理

混频器的基本工作原理如图 13-49 所示。待测输入信号与本机振荡信号同时作用到非线性元件(混频器件)上，在混频器的输出端产生了频率非常丰富的信号，其频率可取值为 $mf_S \pm nf_L$(f_S 为待测信号频率，f_L为本振频率，m和n为包括零在内的正整数)。通常采用基波混频方式，即取中频信号的频率 $f_{IF}=f_S-f_L$，$f_S\approx f_L$，但 f_L 略小于 f_S，$f_{IF}\ll f_S$，于是把待测高频信号变成了中频信号。中频放大器是一个窄带选频放大器，它只让频率为 f_{IF} 的中频信号通过并放大，从而可以做到放大器噪声温度比较低。于是，整个接收机的噪声温度主要决定于混频器的噪声温度及其变频效率。这对于有效地提高该外差式接收机的灵敏度是很有利的。

一般混频器均采用外本振混频方式。由于约瑟夫森器件在一定的直流电压 V_0 偏置下可以产生频率为 $f=\frac{2e}{h}V_0$ 的振荡电流。因此约瑟夫森器件本身也可用来作为自本振信号源。因此，约瑟夫森混频器既可采用外本振混频方式，亦可采用自本振混频方式。在七十年代初期和中期，约瑟夫森混频器曾采用过自本振混频方式，但因其噪声大、混频效率低，近年来都转为采用外本振混频方式。

约瑟夫森混频器外本振混频的基本工作原理简单介绍如下。由于约瑟夫森结的阻抗远小于本振信号源及待测信号源的源阻抗，故可采用电流源模型。待测信号和本振信号在约瑟夫森器件中产生的电流分别为 $I_S\cos\omega_S t$ 和 $I_L\cos\omega_L t$ (通常使 $I_L\gg I_S$)，则结中电流为

$$I=I_L\cos\omega_L t+I_S\cos\omega_S t=I_L\left(1+\frac{I_S}{I_L}\cos\omega_{IF}t\right)\sin\left(\omega_L t+\frac{I_S}{I_L}\sin\omega_{IF}t\right) \tag{13-23}$$

式中 $\omega_{IF}=\omega_S-\omega_L$，$\omega_{IF}\ll\omega_S$，$\omega_{IF}\ll\omega_L$。该式表明，约瑟夫森混频器可以输出一个调幅

波，幅度的调制频率为中频频率 ω_{IF}，而 I_S/I_L 相当于幅度调制深度。该调幅波的载波基本上可以看作是本振信号，但本振信号的幅度受到中频调制，从而经过中频放大器可以获得幅值与待测信号成正比的中频信号。

利用约瑟夫森结的直流 $I-V$ 特性曲线可以给出外本振约瑟夫森结基波混频的物理图象，如图13-50所示。图 13-50 *a* 中实线表示既无待测信号、又无本振信号时的 $I-V$ 曲线，要求该曲线，无回滞现象。图 13-50 (*a*) 中虚线为加入本振信号后 $I-V$ 曲线的变化。为获得较低的噪声和较高的变频效率，外本振信号的功率应使约瑟夫森临界电流降为原来 I_C 值的一半左右。

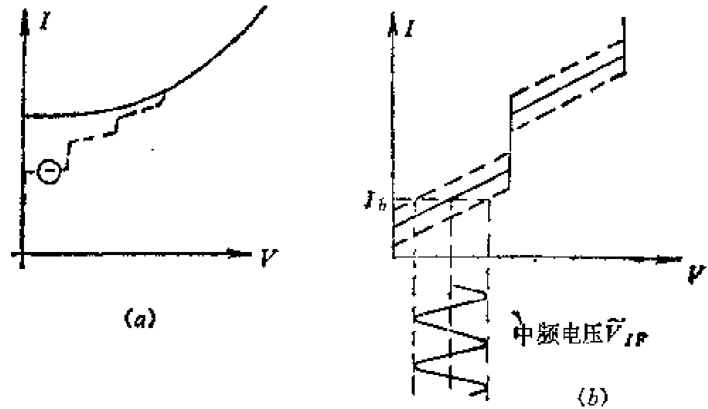


图 13-50　约瑟夫森结基波混频的 $I-V$ 特性曲线

此时，$I-V$ 曲线出现了若干微波感应台阶，直流偏置工作点应刚好选在结电压处于相邻两个微波感应台阶的中间。图 13-50(*b*) 为又输入了待测信号之后 $I-V$ 曲线的情况。此时，$I-V$ 曲线在纵向抖动(上下移动)，从而结电压上存在一个频率为 ω_{IF} 的中频电压，它的幅值正比于待测信号，经中频放大后可以获得输出信号，即中频电压响应。实际上待测信号很微弱，因此结电压的变化(即中频电压响应) $\widetilde{V}_{IF}$ 可以写成：

$$\widetilde{V}_{IF}=R_D\Delta I_S\cos\omega_{IF}t=R_D\left(\frac{\partial I}{\partial I_L}\right)_{I_b=\text{常数}}I_S\cos\omega_{IF}t \tag{13-24}$$

式中 R_D 为偏置点 I_b 处的微分电阻，即

$$R_D=(\partial V/\partial I)_{I_b=\text{常数}} \tag{13-25}$$

它表示偏置点处结电流 I 对本振电流 I_L 的变化率。

图 13-51 为 8 毫米波段的约瑟夫森混频器实验装置示意图。若待测信号频率 $f_S=36.00\text{GHz}$，则本振频率 $f_L=35.95\text{GHz}$ 两路信号经过一个定向耦合器输入到约瑟夫森结上。结处于液氦温度。混频后的中频信号经中频电缆输入到中频放大器，再经过50MHz 的带通滤波器，即可用频谱分析仪或功率计记录实验结果。

S-I-S 混频器的实验装置方框图完全类似于约瑟夫森混频器，但两者的工作原理是不同的。约瑟夫森混频器是利用约瑟夫森电流来混频，S-I-S 混频器则是利用准粒子隧道电流进行混频。在能隙电压附近，准粒子隧道曲线存在急剧的转折，工作点就选择在这非线性度最高的地方。实用的 S-I-S 超导隧道结可能存在零压超流，先要使用直流磁场把该超流完全压下去。当加入本振信号之后，$I-V$ 曲线发生变化，如图 13-52 中虚线所示。要注意，本振功率不能太大，以免瞬时偏置点接近原点。S-I-S 混频器一般可沿用电阻混频器的经典理论。考虑到高频应用时结电容的作用，已经发展了电阻混频器的量子理论。

表征混频器性能的物理量主要是等效噪声温度、变频效率、动态范围以及整个接收机的噪声温度。简单介绍如下：

(1) 等效噪声温度：若混频器元件输出的等效噪声功率可以用 kT_NB_{IF} 来表示，则 T_N 即为混频器元件的等效输出噪声温度。k 为波尔兹曼常数，B_{IF}为中频放大器带宽。若以 T_M

表示混频器元件的等效输入噪声温度，则 T_M 可以由等效输出噪声温度 T_N 及混频器变频效率 η 求出，即

$$T_M = T_N/\eta \tag{13-26}$$

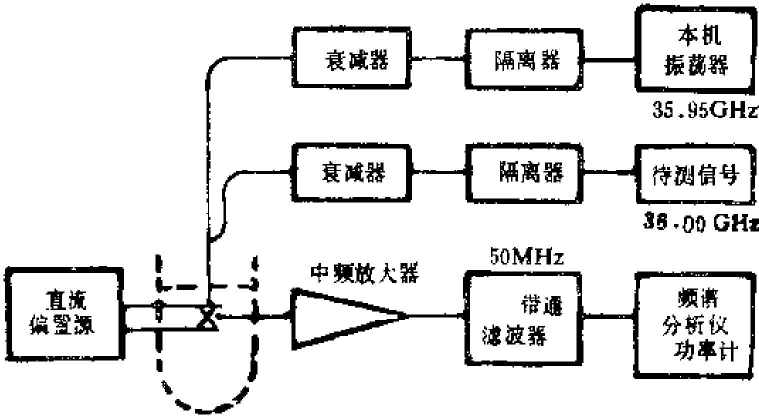


图 13-51 8mm 波段约瑟夫森混频器实验装置示意图

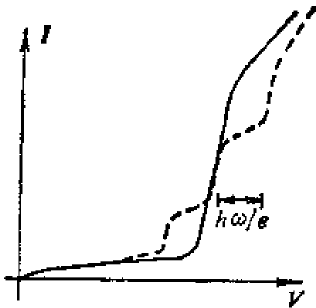


图 13-52 S-I-S 混频器的 I-V 曲线

（2）混频器的变频效率：混频器输出端的资用中频功率 P_{IF} 与输入端的资用讯号功率 P_s 之比 η 定义为混频器的变频效率。即

$$\eta = \frac{P_{IF}}{P_s} \tag{13-27}$$

此处忽略了输入耦合损耗及输出耦合损耗。

（3）动态范围：混频器能保证正常工作时最小输入功率及最大输入功率的范围称作混频器的动态范围。

（4）接收机的噪声温度：整个接收机的噪声温度应包括混频器的噪声温度 T_N、中频放大器的噪声温度 T_{IF} 和杂散噪声温度 T_{MIS}。即

$$(T_{rec})_{SSB} = (T_N + T_{IF} + T_{MIS})/\eta \approx T_M + \frac{T_{IF}}{\eta} \tag{13-28}$$

当变频效率 η 足够大时，

$$(T_{rec})_{SSB} \approx T_M \tag{13-29}$$

$(T_{rec})_{SSB}$ 表示接收机的单边带噪声温度，即只接收信号频率 $\omega_s = \omega_L + \omega_{IF}$ 的单个中频边带的信号，而对于 $\omega_s = \omega_L - \omega_{IF}$ 的另一个中频边带只接收其噪声信号。若同时接收 $\omega_s =$

表 13-2 约瑟夫森混频器的性能

作　　者	年	f (GHz)	T_M(SSB) K	变频增益或损耗*(SSB)dB
Claassen 等[80]	1974	36	54	+1.2
Claassen 等[81]	1978	130	180	−12.3
Taur 等[82]	1978	115	120	0
Edrich 等[83]	1979	300	300	− 8
Blaney 等[84]	1978	452	350	− 5
			−1000	

$\omega_L \pm \omega_{IF}$ 两个中频边带的信号，则用 $(T_{rec})_{DSB}$ 来表示。单边带噪声温度与双边带噪声温度的近似关系为：

$$(T_{rec})_{SSB} \approx 2(T_{rec})_{DSB} \tag{13-30}$$

(13-28)式表明，当我们考虑整机的噪声温度时，不仅要考虑混频器的噪声温度 T_M，而且必须考虑变频效率 η。

表 13-2 列出了约瑟夫森混频器的实验结果。

在 80 年代，S-I-S 混频器的理论和实验研究取得了重大进展。塔克尔（Tucuer）的理论研究表明[85]，S-I-S 混频器不能简单地看作非线性电阻混频器，而必须考虑它的非线性电抗。当准粒子隧道电流 I-V 曲线在能隙电压处转变陡直，其转变区的电压宽度可与混频输入信号的微波量子的能量 $\hbar\omega$ 所对应的电压宽度 $\hbar\omega/e$ 相比较时，就会出现量子混频效应。S-I-S 混频器的量子混频理论[85]预言，S-I-S 混频器获得变频增益是可能的。若根据经典的非线性电阻混频器理论，最高的变频效率只能是 0.5。该量子混频理论已被实验所证实。麦克拉茨（McGrath）等人[86]在 36 GHz 获得的 S-I-S 混频器变频增益为 2.7，其混频率器的噪声温度为 10 K 左右。塔克尔等人还从理论上计算了由于准粒子隧道电流涨落导致的 S-I-S 混频器的量子噪声极限为 $\hbar\omega/2k_B$(SSB)[87]，即 1/2 微波量子的能量。为了从实验上验证该量子混频理论，崔广霁等人[68]研制了工作于 100 GHz 的 S-I-S 混频器。该 S-I-S 混频器使用了高质量小面积（$1 \times 1\mu m^2$）$Ta/Ta_2O_5/PbBi$ 隧道结。这种隧道结在能隙电压以下具有极低的漏电流，从而可降低闪变噪声对混频器噪声的贡献。在能隙电压处电流陡变上升，准粒子隧道电流由 0.1 I_C 升为 0.9 I_C 所对应的电压宽度仅为 10 μV，这很有利于从实验上检验量子混频理论。米尔斯（Mears）等人[69]已用这种 $Ta/Ta_2O_5/PbBi$ S-I-S 混频器在 95 GHz 观测到$(0.61\pm0.31)\hbar\omega/k_B$的混频器噪声温度，与量子混频理论所预言的量子混频噪声极限$0.5\hbar\omega/k_B$ 非常接近。

S-I-S 混频器可以具有量子混频效应(变频效率可大于 1、混频器的噪声温度可趋近量子力学极限 $\hbar\omega/2k_B$)。由于其 I-V 曲线的高度非线性，所需要的本振功率亦很小（比肖特基混频器所需的本振功率低 2～3 个数量级)。在肖特基混频器中，其串联电阻及杂散电阻都额外附加了混频器噪声，增加了本振及待测信号的损耗。S-I-S 混频器既没有直流串联电阻也没有杂散电阻，这也是它的独特优点。在表 13-3 中列出了 S-I-S 混频器的性能。

射电天文站观测的天体微波信号极其微弱，必须使用具有最灵敏的微波接收机。S-I-S 混频器是唯一能满足这种要求的高灵敏度接收机，已在美国、日本、瑞典、西班牙、德国等射电天文观测站中获得应用。S-I-S 混频器接收机的工作频率为 45～250GHz。日本首先使用 Nb-Al_2O_3-Nb 全铌隧道结 S-I-S 混频器[99]，这种全铌隧道结在美国的国家射电天文观测站亦开始使用。

约瑟夫森混频器中的约瑟夫森结通常是点接触结，其结电容小，可工作于 500 GHz 以上的频段。其缺点是混频器噪声较高，高次谐波的大量噪声转换到混频器噪声中。因此，在 500 GHz 以下，S-I-S 混频器的性能比约瑟夫森混频器优越。从器件的寿命、稳定性角度来看，隧道器件比点接触结要好。

高温超导体的出现并没有对超导有源微波器件的应用提供改进性前景。超导混频器接收机的主要优点是在液氦温区具有接近量子极限的极低噪声。提高工作温区意味着提高混频器噪声温度，从而失去竞争力。从另一方面来看，高温超导体具有较高的能隙电压，这有利于提

高器件的特征频率(能隙频率)。然而至今仍未见到 S-I-S 型高温超导体器件的报导，在高温超导体 S-I-S 器件中实现量子混频效应则为时更远。

表 13-3 S-I-S 混频器的性能

作　者	年	f (GHz)	变频效率	T_M (K)	T_R (K)
McGrath[86]	1981	36	2.7	9±6	
Face[90]	1986	34.5	1.1	3.8±1.0	24±1
Olsson[91]	1983	47			136
Winkler[92]	1991	80		20	41
Raisanen[93]	1986	90—100	2.6	6.6±1.6	
Richards[94]	1986	80—105		~3	~40
Pan[95]	1983	115			68
McGrath[96]	1990	205		134	
Sutton[97]	1983	241			305
Wengler[98]	1985	349			750
Wengler[98]	1985	466			1630

三、参量放大器

所谓参量放大器，是指利用非线性电抗器件(非线性电感或非线性电容)来进行变频和信号放大的高频探测器。由于电抗器件本身是不消耗能量的，它只承担着能量储存及转移的作用，因此它的放大、变频和噪声特性都相当好。由于约瑟夫森器件可以看作是一个非线性电感，故可构成参量放大器。约瑟夫森结参量放大器分成两类：三光子参量放大器和四光子参量放大器(简称三波参放和四波参放)。

首先介绍三波参放的基本工作原理。根据约瑟夫森第一方程和第二方程，可得到

$$V=\frac{hd\varphi}{2edt}=\frac{h}{2eI_C}\cdot\frac{1}{\cos\varphi}\frac{dI}{dt} \tag{13-31}$$

根据法拉第定律：

$$V=L\frac{dI}{dt} \tag{13-32}$$

比较(13-31)和(13-32)两式，可得

$$L=\frac{h}{2eI_C}\cdot\frac{1}{\cos\varphi} \tag{13-33}$$

因此约瑟夫森结可视作一个非线性电感。

三波参放过程可以视作一个泵频光子衰变为一个信号频率光子和一个空闲频率光子的过程。泵频 ω_p、讯号频率 ω_s 和空闲频率 ω_i 三者之间满足

$$\omega_p=\omega_s+\omega_i \tag{13-34}$$

图 13-53 表示三波参放的 I-V 曲线。虚线表示未加泵功率时的 I-V 曲线。点线表示加入外泵功率之后的 I-V 曲线。圆圈表示偏置工作点。泵频功率比较小，泵频 ω_p 约为信号频率 ω_s 的两倍。信号频率 ω_s 与空间频率 ω_i 相同，且接近等于等离子体振荡频率 ω_0。

四波参放的工作原理与三波参放大致相同。由约瑟夫森方程可以推导出：

$$V=\frac{h}{2eI_C}\cdot\frac{d}{dt}\left[\frac{\sin^{-1}(I/I_C)}{I/I_C}\cdot I\right] \tag{13-35}$$

再由法拉第电磁感应定律:

$$V=\frac{d\Phi}{dt}=\frac{d}{dt}(LI) \tag{13-36}$$

比较(13-35)与(13-36)两式,可得到

$$L=\frac{h}{2eI_C}\cdot\frac{\sin^{-1}(I/I_C)}{I/I_C} \tag{13-37}$$

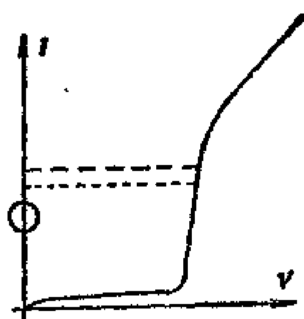


图 13-53 三波参放的 I-V 曲线

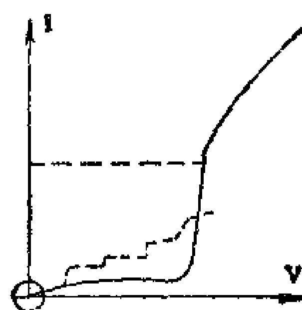


图 13-54 四波参放的 I-V 曲线

由该式可以看出,L是一个非线性电感,而且L对I是反转对称的,即

$$L(-I)=L(I) \tag{13-38}$$

四波参放的工作点处在 I-V 曲线的原点,如图 13-54 所示。加入的外泵功率要大到足以使直流约瑟夫森电流完全压到零,I-V 曲线变到点线所示的曲线。四波参放过程可看作两个泵频光子衰减为一个讯号频率光子和一个空闲频率光子的过程。泵频 ω_p、信号频率 ω_s 和空闲频率 ω_i 之间满足

$$2\omega_p=\omega_s+\omega_i \tag{13-39}$$

ω_p、ω_s 和 ω_i 三者近似相等。

约瑟夫森结参量放大器的实验结果见表 13-4。

表 13-4 约瑟夫森结参量放大器的性能

参放	作　者	年	f (GHz)	噪声温度 K	增　益 dB	样　品
四波	Parrish[100]	1974	10	20	12	微桥列阵
四波	Chiao[100]	1976	33	40	15	微桥列阵
四波	Taur[101]	1977	36	<50	11	点接触
四波	Wahlsten[102]	1977	10	30	>20	隧道结列阵
四波	Goodall[103]	1979	33		13	隧道结列阵
三波	Mygind[104]	1978	9			隧道结
三波	Mygind[104]	1979	35	~50	4~12	隧道结

四、电磁辐射源

由约瑟夫森方程

$$f=\frac{2e}{h}V$$

可以予期把约瑟夫森器件作为压控连续可调高频信号源。由于交流约瑟夫森电流相当弱，而且其电磁场功率难以匹配输出，故只能提供相当弱的高频辐射信号。该研究工作近年来取得一定进展，预计约瑟夫森结振荡器有可能作为约瑟夫森混频器或 S-I-S 混频器的本振信号源，也有可能作为约瑟夫森参量放大器的泵频信号源。因为在这些混频器和参量放大器中对本振信号或泵频信号的功率要求为 10^{-8}—10^{-10} W 的范围。

目前为提高辐射功率，主要是采用相干结列阵。理论和实验研究表明，如果相干结列阵中结的数目为 N，则该结列阵的功率为单个结功率的 N^2 倍，而线宽变为单个结线宽的 $1/N$。表 13-5 为单个微桥及相干微桥列阵在 10 GHz 时的辐射功率和线宽的典型结果。用 99 个相干微桥列阵，已获得了 5×10^{-9} W的辐射功率，线宽为 1.6 MHz。相干结列阵还有利于改进匹配。

表 13-5　微桥及微桥列阵在 10 GHz 时的辐射功率及线宽

结　数	辐射功率（pW）	线宽（MHz）
1	0.3～0.5	150～200
10	20	20
99	5000	1.6

单个微桥的辐射频率已可达到 70 GHz。在 35 GHz 时可获得的最大辐射功率已可达到 120 pW，详见表 13-6。

表 13-6　单个微桥在不同频率下的辐射功率和线宽

f(GHz)	p_{max}(pW)	Δf(MHz)
8.6	0.5	100～200
35	100	30～70
69	10	40～150

用约瑟夫森隧道结作为高频辐射源时，比较容易做成微波集成电路。微桥和隧道结高频辐射器的偏置点是不同的。图 13-55 为微桥高频辐射器的偏置点，由于其动态电阻较大，因而

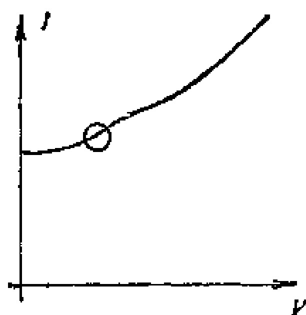


图 13-55　微桥高频辐射器的典型 I-V 曲线和偏置点

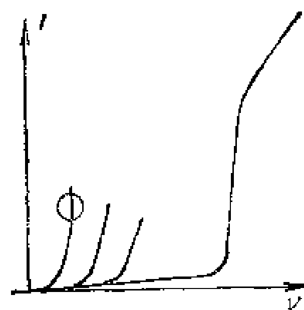


图 13-56　约瑟夫森隧道结高频辐射器的典型 I-V 曲线和偏置点

其辐射线宽较宽。图 13-56 为隧道结高频辐射器的偏置点，由于其动态电阻较小，因而其辐射线宽较小。隧道结的最大辐射功率目前可达到 10^{-10} W。

约瑟夫森高频辐射现象的研究，可以作为微桥非平衡现象研究的一种有效手段。对隧道结中电磁辐射的研究，则可有助于了解隧道结中的磁通运动现象。

在约瑟夫森结高频辐射的研究中，有两项重要的相关技术。一是微波集成电路技术，采用微带传输线、谐振腔等对于改善匹配状态及器件的实用化是很有意义的。另外，制结工艺的不断改进也是一项重要的工作。微波集成电路技术及制结技术的不断改进对超导器件的高频应用都是很重要的。

五、有源微波器件的简单小结

上面我们已经介绍了约瑟夫森视频检测器和混频器、S-I-S 结检测器和混频器、约瑟夫森参量放大器等。它们都可以作为高频接收机的前端。下面从偏置工作点、制结要求以及主要性能指标优缺点这三方面作一个小结。

图 13-57 为偏置工作点示意图。实心圆圈表示约瑟夫森视频检测器和混频器的工作点。空心圆圈表示 S-I-S 视频检测器和混频器的工作点。三角形表示三波参放的偏置工作点。正方形表示四波参放的偏置工作点。

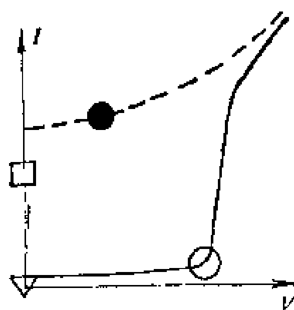


图 13-57　偏置工作点示意图

结的参量对结的高频特性有重要的影响。这里首先介绍一下与结参量有关的几种频率定义及其物理意义。

(1) 等离子体振荡频率 ω_0

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{2eI_C}{\hbar C}} \tag{13-40}$$

式中 I_C 为约瑟夫森临界电流，C 为结电容。ω_0 为结电容与结等效电感构成 LC 谐振回路时的共振频率。它限制了约瑟夫森结参量放大器的频率上限。

(2) 特征频率（能隙频率）ω_C

$$\omega_C = \frac{2eRI_C}{\hbar} \tag{13-41}$$

由超导微观理论可知，一个约瑟夫森隧道结的 I_C 达到理论值时，

$$I_C R \approx \frac{\pi}{4} \cdot \frac{2\Delta}{e} \approx \frac{2\Delta}{e} \tag{13-42}$$

如果认为 $I_C R$ 乘积近似等于能隙电压，则 ω_C 亦可视作结电压为能隙电压时所对应的约瑟夫森电流的振荡频率。ω_C 与制结材料的能隙 2Δ 直接相关。

(3) RC 截止频率 ω_{RC}

$$\omega_{RC} = \frac{1}{RC} \tag{13-43}$$

(4) McCumber 参量

$$\beta_C = \left(\frac{\omega_0}{\omega_{RC}}\right)^2 = \frac{2eI_C R^2 C}{\hbar} \tag{13-44}$$

它是由 ω_0 和 ω_{RC} 得到的导出量。它表征结的 I-V 特性曲线是否会出现回滞现象。约瑟

夫森视频检测器及混频器均要求结的 $\beta_C \leqslant 1$。

表 13-7 为 ω_0、ω_C、ω_{RC}、β_C 与结参量的关系。结电容 C、结临界电流 I_C 均与结面积成正比。结电阻 R 则与结面积成反比。因此，ω_0、ω_C、ω_{RC} 和 β_C 均与结面积无关，但均与制结材料密切相关。但对于一确定的材料，则这四个参量仅与结的电流密度有关。

表 13-7 ω_0、ω_C、ω_{RC}、β_C 与结参量的关系

	结面积	J（电流密度）	材料
ω_0	无关	$J^{1/2}$	有关
ω_C	无关	J^0	有关
ω_{RC}	无关	J^1	有关
β_C	无关	J^{-1}	有关

图 13-58 表示 ω_0，ω_C，ω_{RC} 的对数值与 $\log J$ 之间的关系。图中横线阴影表示了三波参数的工作区域。竖线阴影表示 S-I-S 混频器的工作区域。交叉阴影表示约瑟夫森混频器的工作区域。

最后，我们把约瑟夫森混频器、参量放大以及 S-I-S 混频器的性能作一比较。图 13-59表示了它们的噪声温度与工作频率的关系。由图可见，这些器件的噪声温度要比室温混频器或室温参量放大器低一个至两个数量级。在 35 GHz～300GHz（即毫米和亚毫米）频段，S-I-S 混频器的性能最佳。

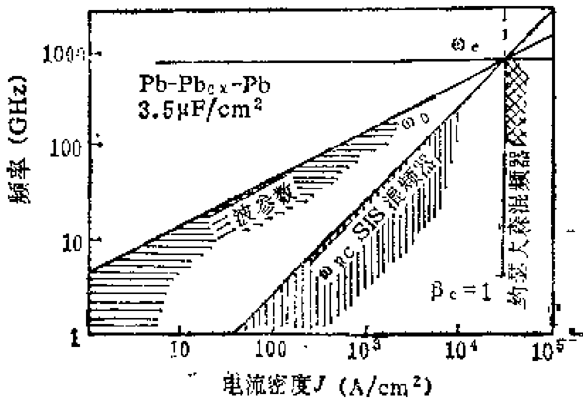
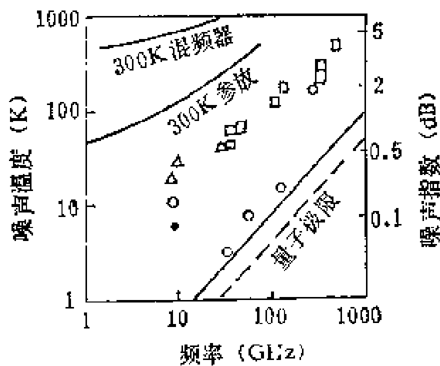


图 13-58 特征频率与结的电流密度的关系



□ Josephson 混频器 ○ S-I-S 混频器
△ 参量放大器 ● 超导肖特基混频器

图 13-59 噪声温度与频率的依赖关系

六、高温超导体无源微波器件及其在卫星通讯中的应用

工作于民用或军用卫星、飞船系统中的各种仪器设备应该具有最高的工作能力指标，同时具有最小的重量、体积和电源功率。在某些飞船系统中有可能采用无源制冷技术，利用宇宙空间的自然低温条件而获得 70～100 K 的低温，不额外消耗能量。高温超导体无源微波器件可以工作于液氮温区，既具有优于正常导体无源微波器件的性能，又不需要额外增加许多制冷设备和电源功耗的负担，从而出现了超导体在航天技术中获得实际应用的良好前景。

美国海军研究实验室（NRL）于 1988 年大胆地提出了一个名为"高温超导体空间实验"

(HTSSE) 的高科技项目[105],把美国的 20 多个民用和国防工业实验室的高温超导电子学研究力量组织起来,来实现超导体在航天工业中实际应用的重大突破。该项目分三期工程实行。第一期工程 (HTSSE-I) 的目标是显示高温超导器件及其制冷器在空间条件下的成活率和耐用性。由各公司或研究所提供的试验性高温超导器件必须是一式五份,以保证试验件工艺条件的可重复性和一致性。这些器件首先由海军研究实验室进行性能鉴定(无源微波器件的插入损耗、Q 值、带通特性、重量、体积等),然后进行空间条件的地面模拟实验(包括热循环、冲击和振动、热冲击、辐照等)。已有 20 多个公司、研究实验室提供了共百件以上的高温超导无源微波器件,经过检验和挑选之后的器件组装在如图 13-60 所示的准系统中[106]。14 个高温超导薄膜器件装在中心冷台上。该准系统由英国宇航公司制造的两台单级密闭循环微型制冷机提供冷量,一台工作,一台备用。该制冷机(单台)可在 80 K 提供 0.8 W 冷量,在 70 K 提供 0.5W 冷量,已在实验室中证实其工作寿命在三年以上。该 HTSSE-I 准系统将于 1993 年在空间运行半年以上。其实验数据对第二期工程 (HTSSE-II) 的设计、组装起重要指导作用。

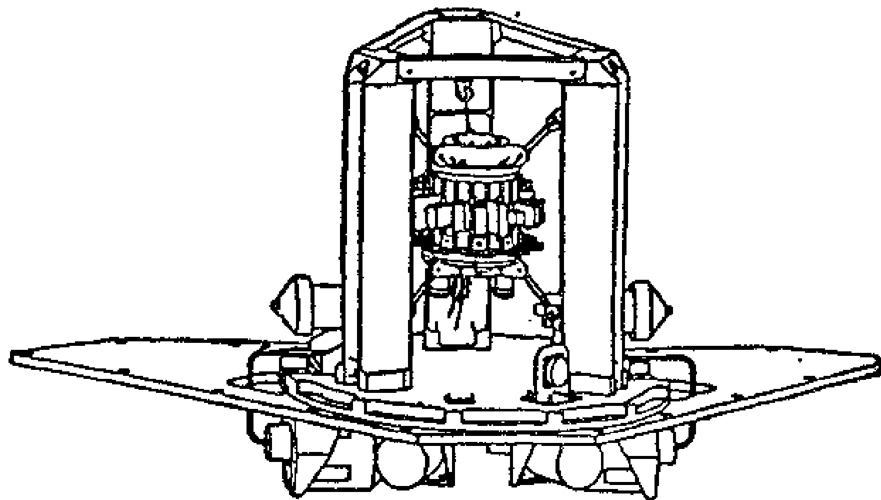


图 13-60 高温超导体空间实验第一期工程 (HTSSE-I) 低温组装准系统的工程示意图。三角形支架的每边长为 40 cm, 高为 52 cm[106]

HTSSE-I 系统中的高温超导器件以无源微波器件为主,包括谐振器(环形谐振器、$n \times 1/2$ 谐振器、介电谐振器)、滤片器(多极滤波器和低通滤波器)、3 dB 耦合器和天线。这些器件都是高温超导薄膜器件。另外还有一个高温超导块材涂层的超导谐振腔。下面对这几类无源微波器件概括加以介绍。

高质量外延型高温超导薄膜是首先在 TiO_3 (100) 单晶衬底上研制成功的[107]。然而这种衬底具有很高的介电常数和介电损耗,对于微波器件是完全不适用的。$LaAlO_3$ 和 $LaGaO_3$ 单晶衬底不久就被发现是适合于微波应用的衬底[108,109]。它们的介电常数(~26)是可以接受的(当然还不理想),介电损耗亦比较低,高温超导膜可以做在这类衬底上。MgO 衬底的介电常数较低 ($\varepsilon = 10$),然而介电损耗较高。蓝宝石和硅衬底都是较好的微波积成电路器件的衬底,然而不能把高温超导膜直接做在这类衬底上,必须使用过渡层。这些衬底的性能指标如表 13-8 所示[1010]。

依南姆 (Inam) 等人[111]等人对高温超导薄膜的微波性能进行了仔细研究。发现做在

$LaAlO_3$ 单晶衬底上的高质量 YBCO 超导薄膜（厚度为 0.3 μm)的表面电阻在超导转变后下降 2～3 个数量级。在 77 K 时 YBCO 膜表面电阻比相同温度下铜薄膜的表面电阻低 1～2 个数量级，如图 13-61 所示。YBCO 超导薄膜在 77 K 下的表面电阻与微波频率的关系如图13-62 所示。

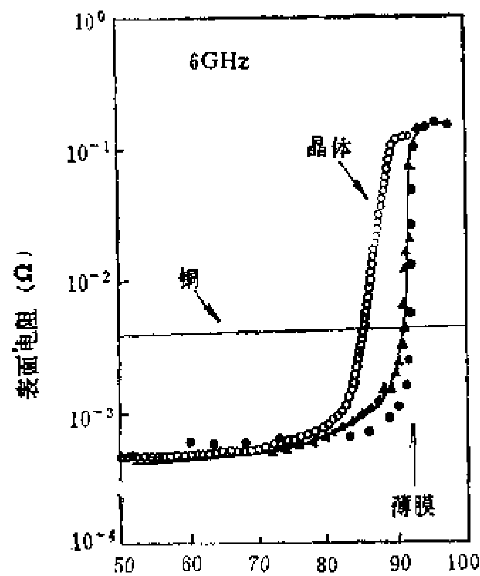


图 13-61　不同样品对 GGHz 微波表面电阻与温度的关系曲线。实心圆点及三角数据点取自 YBCO 超导薄膜，空心圆圈数据取自 YBCO 块状单晶样品。铜膜的表面电阻与温度的关系亦示图中以作比较[111]

高温超导薄膜所具有的低表面阻抗特性，在无源微波器件应用中具有重要意义。用高温超导薄膜制作传输线、延迟线、耦合器等，可具有低的插入损耗，可减少卫星接收机中无线至放大器之间的信号损失，从而改进信噪比，提高信号的鉴别率。接收机信噪比的改进意味着可减小接受机的重量、体积和电源功耗。图13-63 (*a*) 为四极柴比雪夫 (Chebysher) 微带滤波器，其 77 K 下的传输系数与频率的关系如图 13-63 (*b*) 所示。用正常金属作为基底膜，用 $LaAlO_3$ 作为衬底，用 YBCO 超导膜和正常金属膜分别制做微带线，以进行性能比较。YBCO 四极微带滤波器的插入损耗为 －0.5 dB，正常金属则为 －4 dB。若滤波器的微带线和基底膜都用高温超导膜制作，则插入损耗可低于 －0.5 dB，并具有很陡峭的滤波器截断特性。

图 13-64 为高温超导体环形谐振器 *Q* 因子与温度的关系曲线。当温度低于 77 K 时，*Q* 因子高于 3000，用正常金属(金)制作的环形谐振器在相同温区的 *Q* 值为 300。

高温超导体空间实验第二期工程 (HTSSE-II) 的目标是显示先进高温超导器件及准系统在空间环境中的功能。HTSSE-II 系统中将可能包括几个通道化的多路通讯系统，高温超导体滤波器在其中具有低的插入损耗和陡峭的通带边缘

表 13-8　高温超导薄膜衬底材料的性质

衬　底	晶体结构	晶格常数 *a* Å	介电常数 ε	介电损耗 tan δ ×10^{-4}	热膨胀系数 α ×10^{-6}	热　导 *k* W/cm-K	熔　点 *mp* ℃
$SrTiO_3$	立方	3.905	>1000	>2000	10	.06	2080
$LaAlO_3$	立方	3.793	26	6	～10	?	2100
$LaGaO_3$	正交	3.890	26	～10	～10	?	1750
MgO	立方	4.213	10	91	12	.2	2800
YSZ	立方	5.140	25	54	10	.2	2700
sapphire	六方	4.758	9	<1	7	.11	1370
Si	金刚石	5.431	12	<1	4	.31	1150

从而具有更优越的特性。该系统把一个频带分成若干通道，正是卫星通讯系统中经常使用的。HTSSE-II 中还将包括一个微波接收机前端，该接收机前段包括一个低温混频器、由高温超导体谐振来稳频的本振和高温超导体中频带通滤波器。HTSSE-II 中还可能包括一个由高温超

导体数字电路构成的模拟一数字 (A/D) 变换器，从而显示高温超导数字集成电路在空间应用的可能性。HTSSE-II 中还将包括混合式模拟信号处理线路，其中包括高温超导体延迟线等无源器件，并与半导体器件积成起来。HTSSE-II 中的制冷系统将需要提供更多的冷量，在 65 K 可提供 2 W冷量。也可能根据各准系统的要求由几个小的制冷系统(65 K 时 0.25 W)提供冷量。HTSSE-II 将于 1996 或 1997 年在地球轨道上运行。

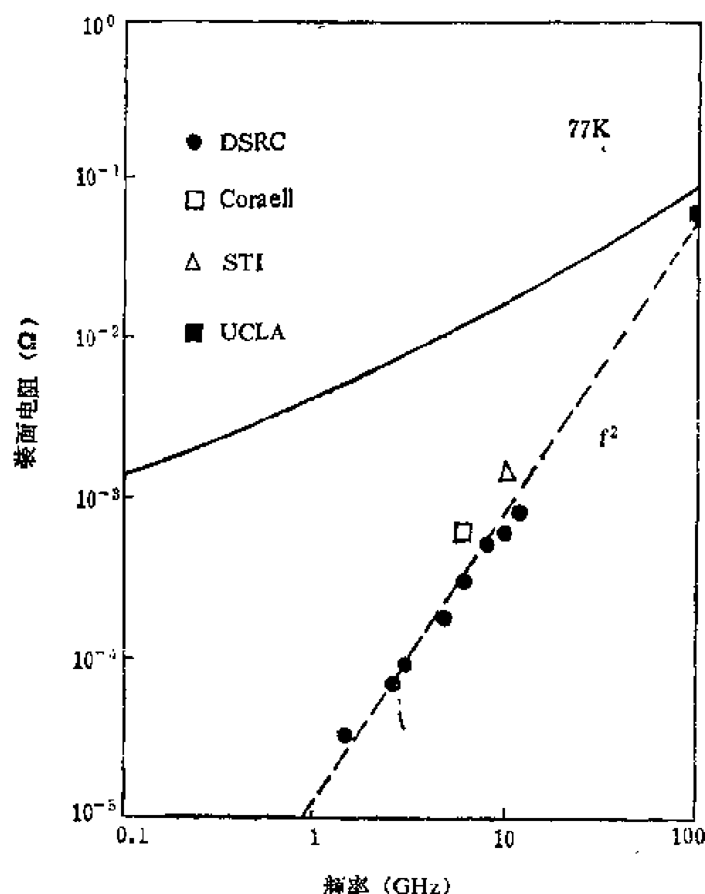
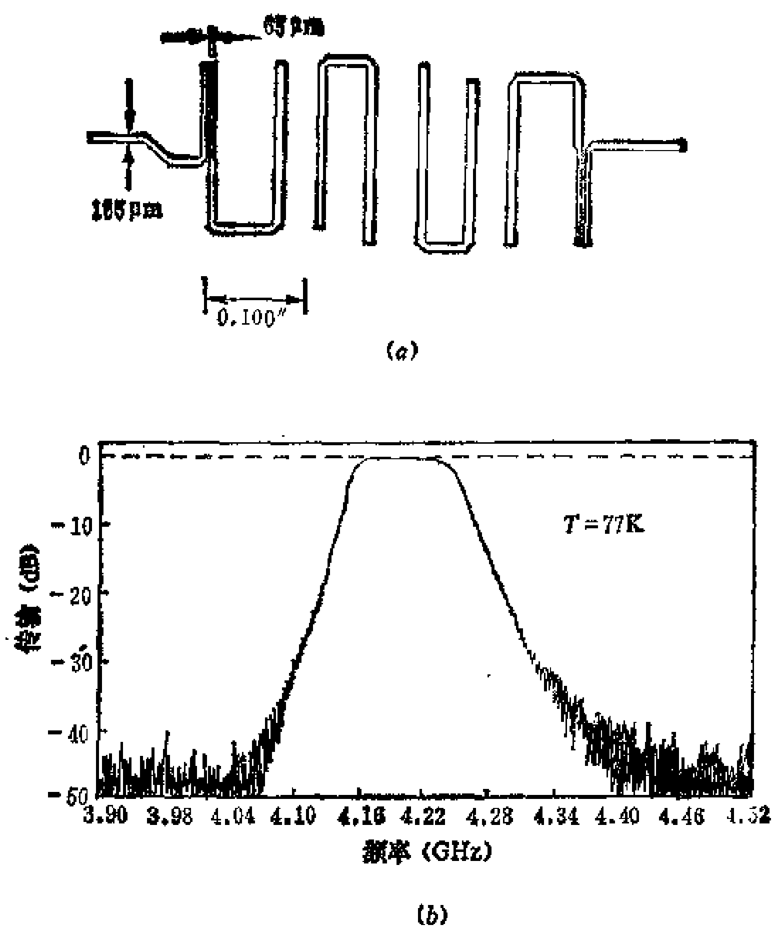


图 13-62 YBCO 超导薄膜在 77 K 下的微波表面电阻与微波频率的关系曲线。图中不同符号的数据表示相同的膜在不同的研究室中的测量结果[111]

高温超导体空间实验第三期工程 (HTSSE-III) 的目标是显示高温超导体通讯系统空间实验站上工作的运转功能，从而导至高温超导器件在卫星通讯等应用中的商品化。

七、高温超导体的红外应用

对于波长小于 20 μm 的红外敏感元件，利用半导体材料 (HgCdTe、CdTe、InAs 等)的光电导特性、半导体 p-n 结及其它形式的结(肖特基势垒、异质结)的光致电压特性，已成功地获得应用。然而对于波长大于 20 μm 的红外、远红外信号，这些半导体红外敏感元件性能迅速下降。克拉克 (Clarke) 等人[113]利用超导材料(铝)在 T_C 附近的电阻急剧变化特性研制了超导红外辐射热计，并获得了接近于热噪声极限的灵敏度。然而工作于液氦温区的超导红外探测器很难于获得实际应用。高温超导体的发现，使得工作于液氮温区的超导红外探测器(超导转变边界红外辐射热计)具有明显的竞争力，特别是对于波长大于 20 μm 的远红外波段。



(*a*) 柴比雪夫四极微带滤波器平面图；（*b*）柴比雪夫四极微带滤波器的传输系数

图 13-63[1111]

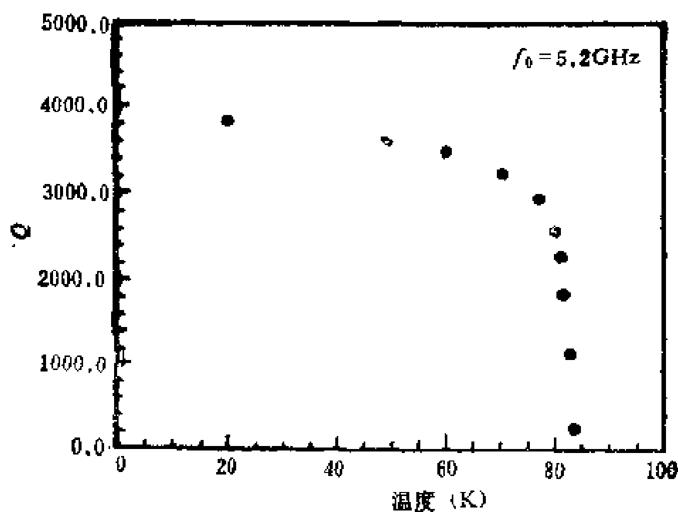


图 13-64 利用 YBCO 超导薄膜制作的环形谐振器的质量因子 Q 与温度的关系。谐振频率为 5.2 GHz。工作于相同温区，具有同样结构的金薄膜环形谐振器的质量因子 Q 为 300

超导红外探测器实际上是一个电阻温度计。假定高温超导薄膜在超导转变中点的电阻值为 R，则其温度系数可写成

$$\beta = d\ln R(T)/dT \tag{13-45}$$

除超导膜以外，往往还附加一层吸收膜，以实现较高的红外信号吸收效率。假定它们的总热容量用 C 来表示，它们与某热沉的热导用 G 来表示，则热时间常数为

$$\tau = C/G \tag{13-46}$$

由此可给出该红外探测器的响应率

$$S = \bar{V}\beta/G(1 + i\omega\tau) \tag{13-47}$$

式中 $\bar{V}$ 为超导膜的平均电压，

$$\bar{V} = I_b R \tag{13-48}$$

此处 I_b 为偏置电流。

为了保持热稳定性，要求

$$I_b^2 R\beta/G = a < 1 \tag{13-49}$$

(13-47)式可写成

$$\begin{aligned} |S|^2 &= aR\beta/G(1 + \omega^2\tau^2) \\ &\approx aR/G\delta T(1 + \omega^2\tau^2) \end{aligned} \tag{13-50}$$

式中 δT 为超导膜的超导转变宽度之半，即

$$\delta T = \frac{1}{2}\Delta T \tag{13-51}$$

考虑了各种噪声的来源，该超导红外探测器的等效噪声功率为[114]

$$\begin{aligned} \mathrm{NEP} = \Bigg(& \frac{4k_B^5 T_B^5 A\Omega}{c^2h^3}\int_0^{x_C}\frac{t^4e^t dt}{(e^t-1)^2} + 4k_B T_C^2 G \\ & + \frac{4k_B T_C R}{|S|^2} + \frac{A\bar{V}^2}{f|S|^2} + \frac{4k_B T_N R}{|S|^2}\Bigg)^{1/2}。 \end{aligned} \tag{13-52}$$

式中第一项为光子噪声，积分式中的积分上限 x_C 是规一化的截断频率，ν_C 为截断频率，

$$x_C = h\nu_C/k_B T_B \tag{13-53}$$

式中第二项是探测器与热沉之间声子热交换引起的热噪声。第三项为探测器的约翰逊(Johnson)噪声，即超导膜电阻的电压噪声。第四项为探测器的 $1/f$ 噪声，它依赖于膜的质量，并与膜的体积成反比。第五项为探测器读出系统的放大器噪声，采取变压器耦合以及交流偏置等技术可降低该项噪声从而可忽略不计。

表 13-9 给出了在三个不同热容量预定值下所对应的不同噪声来源的等效噪声功率[114]。在该表计算中使用了下述参量：高温超导膜的 $T_C = 90\mathrm{K}$，$\Delta T_C = 1\mathrm{K}$，$a = 0.3$，从而得到 $\omega\tau \approx 3.5$。假若输入信号的调制频率为 10Hz，则给出时间常数 $\tau \approx 56\mathrm{ms}$。减低探测器的总热容量 C 是改进探测器性能的关健。减低探测器热容量的关键是降低超导膜衬底的热容量。例如厚度为 20 μm，尺寸为 1 × 1mm 的 $SrTiO_3$ 单晶衬底的热容量为 20 μJ/K，同样尺寸的金刚石衬底的热容量则仅为 1 μJ/K。若采用亚微米厚度的 Si 膜片衬底，则热容量可降至 0.1 μJ/K。

崔广霁等人[115]研究了在金刚石衬底上生长 YBCO 超导薄膜，尽管取得了一定进展，但要在金刚石衬底上获得高质量 YBCO 膜仍有许多困难。李奇等人[116]用 YSZ 作为缓冲层，在 3—25μm 厚的 Si 衬底上外延生长 YBCO 薄膜并做成红外探测器，在 10 Hz 下的响应率可达 1750 V/W，响应时间可在 10 ms 毫秒以下。约翰逊 (Johnson) 等人[118]采用硅微加工技术

制做了 YBCO 微型红外探测器一维列阵。红外探测器列阵做在 7.5 cm 直径的硅片上，使用 Si_3N_4 和 YSZ 作为缓冲层，然后生长多晶态的 YBCO 超导薄膜。每个微型红外探测器单元的尺寸为 $85\times115\ \mu m^2$。每个微型红外探测器的等效噪声功率(NEP)为$9\times10^{-13}W/\sqrt{Hz}$，热时间常数 τ 为 24 毫秒。这些指标表明用高温超导体红外探测器来构成，聚焦平面红外探测列阵将具有与 HgCdTe 相似的性能，其优点是不存在波长极限，可以使用在 20 μm 以上的远红外波段。

表 13-9 与三个热容量预定值相对应的超导红外探测器的特性参数 [14]

	I	II	III
热容量 c (μJ/K)	20	1	0.1
热导 G (μW/K)	355	18	1.8
截止频率 ν_c (cm^{-1})	∞	∞	300
光子 NEP ($10^{-12}WHz^{-1/2}$)	2.2	2.2	0.4
声子 NEP ($10^{-12}WHz^{-1/2}$)	12.7	2.8	0.9
电压 NEP ($10^{-12}WHz^{-1/2}$)	12.7	2.8	0.9
1/f NEP ($10^{-12}WHz^{-1/2}$)	13.1	0.7	0.07
总和 NEP ($10^{-12}WHz^{-1/2}$)	22.3	4.6	1.3

红外探测器的灵敏度的另一个表示方式是探测率 D^*，它与 NEP 的关系为

$$D^*=\frac{\sqrt{A_d}}{\mathrm{NEP}}$$

式中 A_d 是探测器的面积。

工作于室温区域，不很灵敏的红外探测器已在太阳系中行星(木星、土星、天王星、海王星)及其卫星的研究发挥了重要作用[17]。美国计划于1996年发射卡西尼(Cassini)航天器，于2000年飞过木星、于2002年到达土星，并计划绕木星运行60次，在2002至2006年期间实现35次靠近木星系中最大卫星泰坦(Titan)的观测研究[17]。该飞行星器中需要的红外探测器必须具有12年的使用寿命，在 80 K～300 K 之间热循环若干次。目前计划使用的红外探测器包括工作于16～50微米、30～1000微米波段的斯瓦兹(Schwarz)型热堆红外探测器。如果超导红外探测器能具有比它更好的性能(探测率 $D^*>3\sim4\times10^9\ cmHz^{1/2}/W$、时间常数小于25ms)，则有被选入使用的可能性。

第五节 计量应用

一、物理常数 $2e/h$ 的精确测量及约瑟夫森电压基准

当约瑟夫森结的端电压 $V\neq0$ 时，在外加微波的作用下，结的 I-V 特性曲线上将出现一

系列微波感应台阶(夏皮罗台阶),第 n 号台阶所对应的结电压为

$$V_n = \frac{nhf}{2e} \tag{13-54}$$

式中 n 为台阶标号，f 为外加微波频率。由该式立即可以得到物理常数 $2e/h$ 的表达式

$$\frac{2e}{h} = \frac{nf}{V_n} \tag{13-55}$$

式中右侧为三个容易从实验上测量的物理量，因而可以利用交流约瑟夫森效应来测量出基本物理常数 $2e/h$。巴克尔（Parker）等人[119]利用交流约瑟夫森效应测出的 $2e/h$ 值比1963 年的修正值小 38±10 ppm，从而导致基本物理常数 $2e/h$ 值于 1969 年进行了新的修正[120]。

图 13-65 为 $2e/h$ 测量原理方框图。为了精确测量结的输出电压 V_n（通常为 1～10 mV），需要用一个高精度电压比较仪来把 V_n 用标准电池的电动势 E_0 标定。在低温实验之前，先将该标准电池与作为国家基准的标准电池组进行比对传递。精细调节电压比较仪恒流源电流 I_1，使得

$$V_{R_1} = E_0$$

保持 I_1 不变，则电阻 R_2 上的电压为

$$V_{R_2} = \frac{R_2}{R_1} \qquad V_{R_1} = \frac{R_2}{R_1} E_0$$

图 13-65　$2e/h$ 测量原理示意图

适当调节外加微波的频率和功率，使得第 n 号台阶的电压接近 V_{R_2}；调节结的偏置电流 I_b 使之处于第 n 号台阶的中心点，再微调微波频率；这样反复精细调节微波频率、功率及结的偏置电流 I_b，最后可使得第二个回路平衡(检流计 G_2 指零)，于是

$$V_n = V_{R_2} = \frac{R_2}{R_1} E_0$$

将其代入(13-55)式，得到

$$\frac{2e}{h} = n \frac{R_1}{R_2} \frac{f}{E_0} \tag{13-56}$$

式中微波频率 f 的误差小于 10^{-9}，R_1/R_2 的比值误差约为 1×10^{-8}。采用更换直流偏置的极性、多次测量等方法，可以尽量减小热电势造成的误差[121]。$2e/h$ 值的测量精密度可优于 2×10^{-8}。然而由于标准电池电动势随时间而缓慢漂移，在(13-56)式中对 E_0 使用一个固定不变的标称值，则 $2e/h$ 值势必随时间而变化，如图 13-66 所示。各国的国家标准局用各自保存的标准电池组给出的 $2e/h$ 值亦不相同，相差可达 0.1～0.5 ppm。现在，大多数国家都承认 1972 年第十四届电学咨询委员会推荐的 $2e/h$ 值

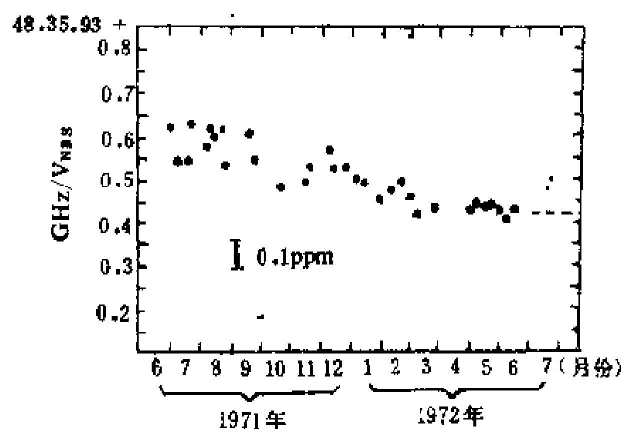


图 13-66　$2e/h$ 实验测量值随时间而变化的关系曲线

$$2e/h = 483594.0\text{GHz/V} \tag{13-57}$$

在国际单位制中，电动势的单位是伏特。1伏特被定义为1安培的电流流过1欧姆电阻时所产生的电位降落。通常采用硫酸镉标准电池作为1伏特的实用复现物。这种标准电池的电动势约为1.0186 V。各国的国家标准局用经过严格挑选的40—50个标准电池组成国家基准电池组。用这组电池的平均值来复现和保持国家的伏特基准。

各国的基准电池组所保持的电动势数值实际上是随时间而变化的。为统一各国的伏特基准，每隔三年在巴黎国际计量局进行一次各国标准电池的国际间比对，各国根据比对结果来修正自己的伏特值，以保持伏特量值的国际相对一致性。这种比对方法无法查知伏特量值的绝对变化量，也不知道两次比对之间各国的伏特基准发生了什么变化。利用交流约瑟夫森效应则可以灵敏地监视标准电池的电动势是否发生了变化，并且可以确定出发生了多大的变化。这便是所谓约瑟夫森电压基准。

约瑟夫森电压基准采用与 $2e/h$ 精密测量完全相同的实验方法和实验装置。在 $2e/h$ 测量中，我们假定标准电池的电动势是不变的，从而使得测量出的 $2e/h$ 值表现为随时间而变化。实际上，$2e/h$ 是个物理常数，标准电池电动势 E_0 是随时而变化的。在(13-56)中代入固定不变的标称值 E_0，从而使 $2e/h$ 产生如图13-66所示的向下漂移，恰恰反映出标准电池电动势 E_0 随时间而向下漂移。因此我们可以根据 $2e/h-t$ 曲线来确定 E_0-t 关系曲线，及时地对标准电池的电动势进行监视和数值修正。其监视的精度为 2×10^{-8}。这样一来，伏特基准的准确度就由 10^{-6} 提高到了 10^{-8}。各国之间可以用 $2e/h$ 值的比对来代替标准电池的直接比对。

一个结的输出电压尽管有时可达到甚至超过10 mV[121]，但是可以适用于约瑟夫森电压基准的单结输出电压一般为5 mV 左右。因而总得使用电压比较仪。尽管近来各国的约瑟夫森电压基准系统中采用了低温比较仪，但也只能使误差在 1×10^{-8} 左右而难于提高。如果能采用结列阵使得总的输出电压达到1 V 左右，从而可以甩丢比较仪而直接将结列阵的输出电压与标准电池的电动势相比较，那么约瑟夫森电压基准的精度可能提高到 10^{-10} 或更高。正在从两个途径上进行努力，以获得1 V 的结列阵输出电压。一种办法是多结串联，每个结单独进行直流偏置[122]，目前已得到 mV 的输出电压[123]另一种办法是利用所谓“逆交流约瑟夫森效应”[124]，即用一微波功率耦合到无直流偏置的结列阵上去，可以得到满足(13-54)式的输出电压。目前已得27 mV 的电压输出[125]。尽管仍存在不少问题需要加以解决，但是在几年之内实现具有 10^{-10} 精度的约瑟夫森电压基准是完全可能的。

如果能够用其它方法独立地测量出具有高准确度的 $2e/h$ 值，那么我们就可以利用(13-54)式来定义伏特单位，把伏特单位直接地与频率基准(即时间单位)连系起来。显然这将会对单位制和计量标准产生深远的影响。

二、低温电压比较仪和电流比较仪

在计量科学中，高精度电压比较仪和电流比较仪是很有用处的。图13-67为低温电压比较仪原理示意图。令电阻 $R_1=N^2R$，$R_2=R$，于是得到分压比为 $N^2:1$。该低温电压比较仪放入约瑟夫森电压基准的低温系统中，可采用 SQUID 指零仪来提高电路平衡的灵敏度。由于电位引线、焊接点及开关都是超导的，而且处于温度均匀的液氦槽内，大大降低了热电势造成的测量误差，从而提高了比对精度。我们可以让低温标准电阻处于超流氦中，保证了良好的散热状态。这种低温电压比较仪的精度可略优于 10^{-8}。

低温电流比较仪的主要特点是利用 SQUID 作为磁通指零仪，并巧秒地利迈斯用纳效应[126]。当电流 I_1 通过引线 1 在超导管内流过时(见图 13-68)，由于迈斯纳效应，在超导管零内壁必然要引起反向电流。该反向电流在超导管的端部折向超导管的外壁，在超导管外壁流过的电流数值上等于 I_1，并且与引线 1 在超导管内的位置无关。如果在引线 2 内流过与I_1反向的电流 I_2，并且 $I_1=I_2$，则超导管壁外侧之总电流为零。利用这一基本工作原理，将两组流比导线穿入超导管内，两组导线的根数分别为 N_1 和 N_2。若在第一组每根导线中通入电流为 I_1，在第二组每根导线内通入反向电流 I_2，当 SQUID 磁通指零仪在超导管外侧指的时，必然有

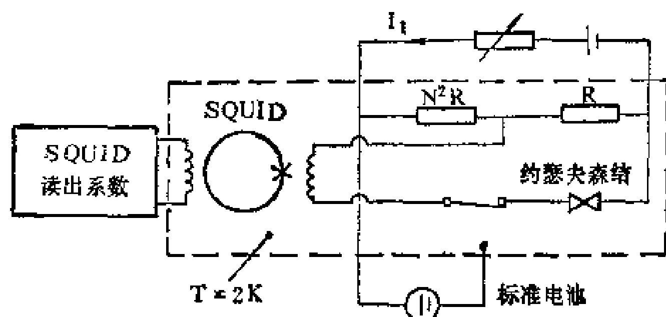


图 13-67 低温电压比较仪原理示意图



图 13-68 低温电流比较仪的工作原理图

$$\frac{I_1}{I_2}=\frac{N_2}{N_1}$$

低温电流比较仪的分辨率可达到 1×10^{-10} 安培匝，电流比值的误差可以小于 1×10^{-9}。

三、精细结构常数 α 的测定和电阻的量子标准

1980 年，克里肯 (Klitzing)[127] 在二维电子气的实验研究中发现了量子霍耳效应。在金属-氧化物-半导体场效应晶体管 (MOSFET) 中，改变栅电压 V_G，可使载流子面密度由 $10^{10}\,\mathrm{cm}^{-2}$ 改变到 $10^{13}\,\mathrm{cm}^{-2}$。在 MOSFET 的金属电极上加一强电场，则在氧化物——半导体界面处的半导体能带发生弯曲，形成表面势阱。当出现反型或积累时，便在该处形成二维电子气。在低温 (4.2 K 以下)和强磁场 ($H=18$T) 条件下，霍耳电阻 R_H-门电压 V_G 曲线上出现台阶结构，台阶出现的位置严格满足下式

$$R_H=\frac{h}{e^2 i} \tag{13-58}$$

式中 h 为普朗克常数，e 为电子电荷，i 为正整数。霍耳电阻的台阶位置与具体的样品参数无关，与实验条件(电流、磁场、衬底偏压和温度等)在一定范围内的变化无关，而仅与物理常数 h/e^2 有关 ($h/e^2\approx25813\Omega$)，因而利用量子霍耳效应可以建立起电阻的量子标准。

精细结构常数 α 可以表达为

$$\frac{1}{\alpha}=\frac{2}{\mu_0 c}\frac{h}{e^2} \tag{13-59}$$

式中 μ_0 为真空中的磁导率，c 为真空中光速。联合(13-58)和(13-59)，可以得到

$$\frac{1}{\alpha}=\frac{2iR_H}{\mu_0 c} \tag{13-60}$$

该式中 $i=1, 2, 3, \cdots$, μ_0 准确地等于 $4\pi\times10^{-7}\mathrm{Hm}^{-1}$，真空中光速 $c=299792458\mathrm{ms}^{-1}$，误差为 0.004 ppm，因而精细结构常数的准确度与量子化霍耳电阻 R_H 的测量准确度相同，约为 10^{-8}。这是一种新的、简单而精确的测量精细结构常数的方法。由于该方法不依赖于量子电动力学理论，因而可以利用它来检验整个量子电动力学的结论。在该测试方法中，不仅要利用低温条件、超导磁体，而且必需使用 SQUID 低温电流比较仪，如图 13-69 所示。

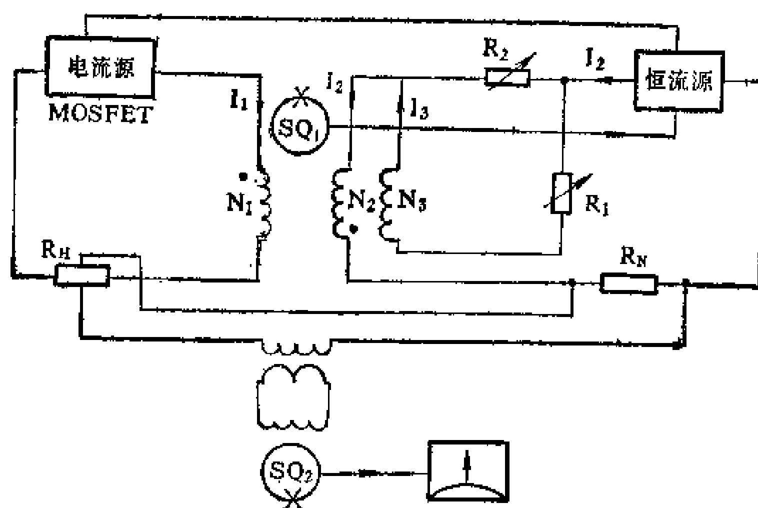


图 13-69 量子化霍耳电阻的测试原理图

四、磁通量子 Φ_0 的绝对测量

磁通量子 Φ_0 是一个很重要的物理常数。在本节一开始，我们已经介绍了用交流约瑟夫森效应来测量物理常数 $2e/h$ 的方法 $(1/\Phi_0=2e/h)$。在这里，我们再介绍另外一种精确测量磁通量子 Φ_0 的新方法[128]，如图 13-70 所示。质量为 m 的超导体 M 被超导线圈 L 所产生的磁场悬浮起来。根据准静态过程的能量守恒关系，由电流源馈送到线圈的能量等于线圈中磁能的增加与超导体引力位能的增加，即

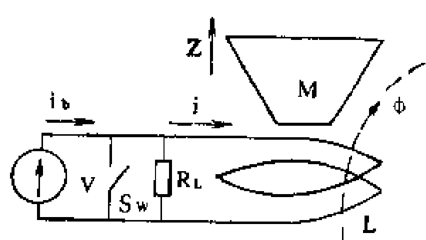


图 13-70 一种测量磁通量子 Φ_0 的新方法

$$\int_{\Phi_i}^{\Phi_f} i_e(\Phi)d\Phi = \frac{1}{2}(\Phi_f i_{ef} - \Phi_i i_{ei}) + mg(Z_{ef} - Z_{ei}) \tag{13-61}$$

式中脚标 i 代表初态，f 代表终态，e 代表平衡态，Z_{ef} 和 Z_{ei} 分别代表超导体处于平衡态时的终态和初态位置。式中磁通量 Φ 可用磁通量子为单位来表达，电流 i_e 则可以用 SQUID 来测量，并表达成

$$i = kn\Phi_0$$

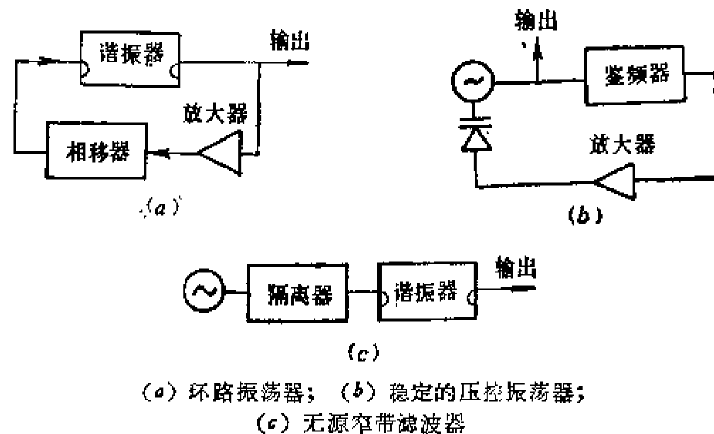
此处 k 是电流-磁通转换系数，n 为 SQUID 的阶数。于是可以得到

$$\Phi_0^2 = \frac{mg}{k}\frac{Z_{ef} - Z_{ei}}{\int_{N_i}^{N_f} n_e(N)dN - \frac{1}{2}(N_f n_{ef} - N_i n_{ei})} \tag{13-62}$$

式中 g 为引力常数，m 为超导锥状悬浮体的质量，N 为每一元过程中磁通量子的增加数。该式右侧都是实验上可观测量。超导体M的位置Z用激光干涉仪来精密测量。当电流达到某一确定数值时，将超导开关 S_w 闭合，于是超导体M便处于一个确定的位置。R_L 代表动态损耗。该新方法的优点是不必精密加工和精确测量超导体的几何形状，不存在静摩擦，而且不存在发热问题。该方法的准确度可以达到优于 1 ppm。

五、超导振荡器

用超导材料构成的超导谐振腔其Q值可达到 10^{11}。用小型超导谐振腔构成的稳频振荡器在短时间内（$10—10^3$s）可达到3×10^{-16}的频率稳定度。超导谐振腔的高Q值特性使得它具有极窄的谱宽度、良好的谱纯度和极低的本征噪声。预计超导谐振腔的Q值最高可能达到 10^{17}，而由超导谐振腔构成的超导振荡器的频率稳定度预计可达到 2×10^{-15}[129]。



(a) 环路振荡器；(b) 稳定的压控振荡器；
(c) 无源窄带滤波器
图 13-71　图示说明几种超导频率源的方框图

超导振荡器可以作为原子频标中的规整振荡器。超导振荡器也可以用来为射电天文和雷达测距等复杂仪器和测量系统提供时间标准。超导谐振腔的一个明显的用途就是构成窄带滤波器。图 13-71 为几种超导频率源的方框图。

超导谐振腔除了上述用途之外，它可以用来研究超导材料的高频性质。它还可以用来有效地改善约瑟夫森器件与电磁场的耦合效率。

六、精确测量远红外和红外波段的频率

约瑟夫森混频器可以把标准信号频率与待测信号频率 f_x 混频，产生一个中频频率$f_{IF}=f_x-nf_s$。由于 f_s 和 f_{IF} 可以测量得很准，因此待测频率 $f_x=f_{IF}+nf_s$ 也可以达到很高的精度。普通混频器通常只能使谐波数 n 达到几十，而约瑟夫森混频器已可作到 $n=825$，估计可能超过 1000。这对于扩展高精度频率标准是很有意义的。因为，无线电频率、厘米和毫米波的频率测量精度已能达到 $10^{-12}—10^{-13}$ 的水平，然而在亚毫米及远红外波段的频率测量精度还比较低。利用约瑟夫森混频器有可能把高精度频率标准扩展到这个领域。例如，利用 Nb 点接触型约瑟夫森结混频器，已成功地将 1.08 GHz 微波的 825 次谐波与 HCN 激光器的 891 GHz 的待测信号混频[130]，获得了 30 MHz 的中频信号，从而使 HCN 激光器（波长为 337 μm）的频率得到精确标定。继而可将 HCN 激光器的信号与 H_2O 的红外信号（28μm）混频，再逐步把频率的精确标定传递到 CO_2 激光器、He-Ne 激光器的信号频率上去，这样就构成了标准频率链。

第六节 计算机应用

一、引言

当约瑟夫森的理论预言于1963年得到实验证实之后，人们开始注意到约瑟夫森结作为计算机元件的可能性。由约瑟夫森隧道结的直流 I-V 特性曲线可以看到(见图13-72)，当 $I < I_C$ 时，结电压为零，这时对应于开关元件的"0"状态。当 $I > I_C$ 时，结电压突变到能隙电压 V_g 附近，这对应于开关元件的"1"状态。约瑟夫森隧道结由零压态转变到能隙电压态的本征响应时间 τ_J 由超导能隙 2Δ 决定，其关系式为[131]:

$$\tau_J = \hbar/2\Delta \tag{13-63}$$

式中 $\hbar = h/2\pi$，h 为普朗克常数。表13-10列出了几种常用超导材料的能隙和本征响应时间。

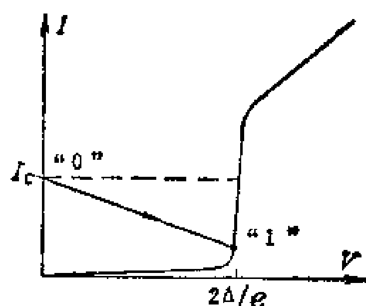


图 13-72 约瑟夫森隧道结的两种电压状态

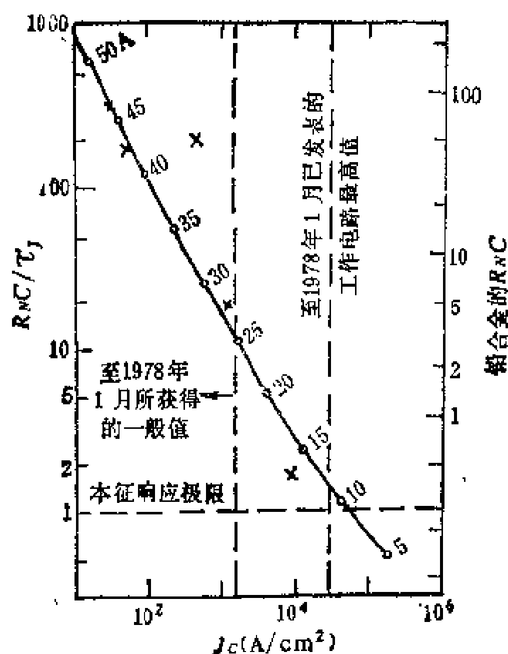


图 13-73 受限制于时间常数 R_NC 的约瑟夫森隧道结响应时间与临界电流密度的函数关系

我们可以看到，如果用约瑟夫森结作为开关元件，其开关速度是非常快的。由于约瑟夫森隧道结存在一定的结电容 C，因而其实际开关速度主要受时间常数 R_NC 的限制(R_N为结的正常态电阻)。隧道结的临界电流密度 J_C 对器件响应时间有显著的影响，如图13-73所示。对于铅合金结而言，当 $J_C = 2 \times 10^3 \text{Acm}^{-2}$ 时，$R_NC/\tau_J = 13$，于是 $R_NC = 3.5\text{ps}$，这显然

表 13-10 常用超导材料的本征响应时间

超导材料	临界温度 T_C (K)	能隙 2Δ (meV)	$T_C/2\Delta$ (K/meV)	本征响应时间 (ps)
In	3.4	1.10	3.09	0.58
Sn	3.7	1.15	3.22	0.57
Pb	7.2	2.4	3.00	0.27
Nb	9.2	2.8	3.28	0.22
Ga	8.4	3.32	2.53	0.19
NbN	16	4.8	3.33	0.13
Nb_3Sn	18	5.4	3.33	0.12
Nb_3Ge	23	6.4	3.59	0.10

是一个相当短的响应时间。

约瑟夫森计算机元件的另一个突出优点是功耗非常小，每个门电路的功耗为 1μW 左右，而半导体逻辑门电路的功耗约为 1 mW 左右。这就意味着超导计算机可以高度密集，高度密集带来的巨大好处是缩短各门电路之间传输线造成的延迟，从而可以有效地提高计算机的运算速度。高密度集成化是超高速计算机设计中的一大难题。目前市售最高速计算机是Cray-1型计算机，该机的一次循环时间为 12 ns。这里所说的一次循环时间即是电子计算机主时钟信号发生器发出信号的间隔时间(又称作周期时间)。人们希望把超高速计算机的周期时间缩减到 1 ns 或 100 ps。在 1 ns 内光在真空中行走 30 cm，而在计算机微带线中信号传播速度只有真空中光速的 1/3。这就是说，要建造一台 1 ns 的计算机，就必需把几百万个计算机元件容纳在 65 cm^3 的体积之内。否则即使不计入开关器件的响应时间，仅仅器件之间的信号传输时间也要超过 1 ns。这就要求器件的高密度集成化，而不利用超导计算机元件则难以解决散热问题。

在逻辑元件中，描述功率耗散特性的一个重要指标是功耗与逻辑延迟时间的乘积。图13-74 表示出各种电子器件的响应时间与功耗的函数关系[131]。从这个图里我们可以清晰地看到约瑟夫森器件作为计算机元件所显示出的优越性。

利用约瑟夫森器件作为计算机元件时还顺便带来一个好处，这就是可以利用超导传输线来完成器件之间的信号传输。超导传输线的突出优点是无损耗和低色散。由图 13-75 可以看到，在 4.2K 温度下，Nb 微带线在信号频率低于 10^9 Hz 时几乎无损耗；当信号频率低于 Nb 的能隙频率（~10^{12}Hz）时，在 Nb 微带线中信号的各频率分量具有相同的相速度，从而保证信号不发生畸变。相比之下，处于 4.2 K 的铜传输线的损耗和色散比铌严重得多，处于室温的铜传输线的性能就更差了。

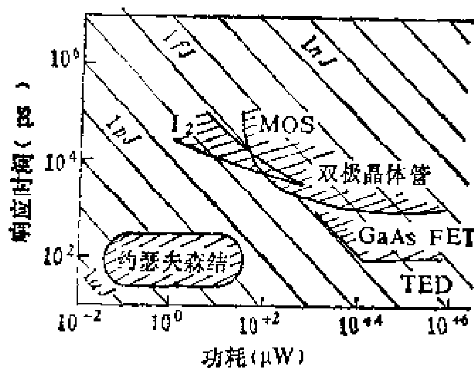


图 13-74 各种电子器件的响应时间与功耗的函数关系。图中的能量单位（nJ，pJ，fJ，aJ）分别为 10^{-9}、10^{-12}、10^{-15}、10^{-18}J。

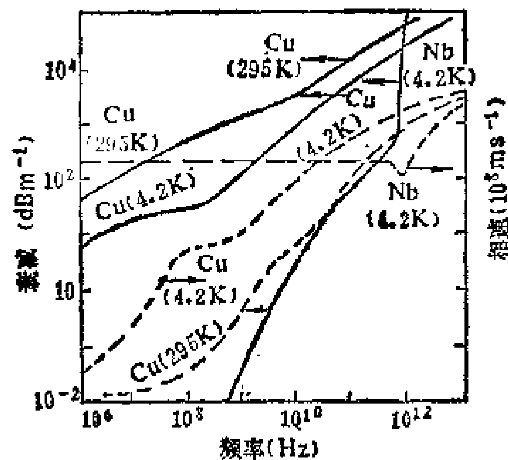


图 13-75 微带线的衰减和相速。实线为衰减曲线，虚线为相速曲线。各微带线的介质都是一氧化硅，其厚度为 0.2μm

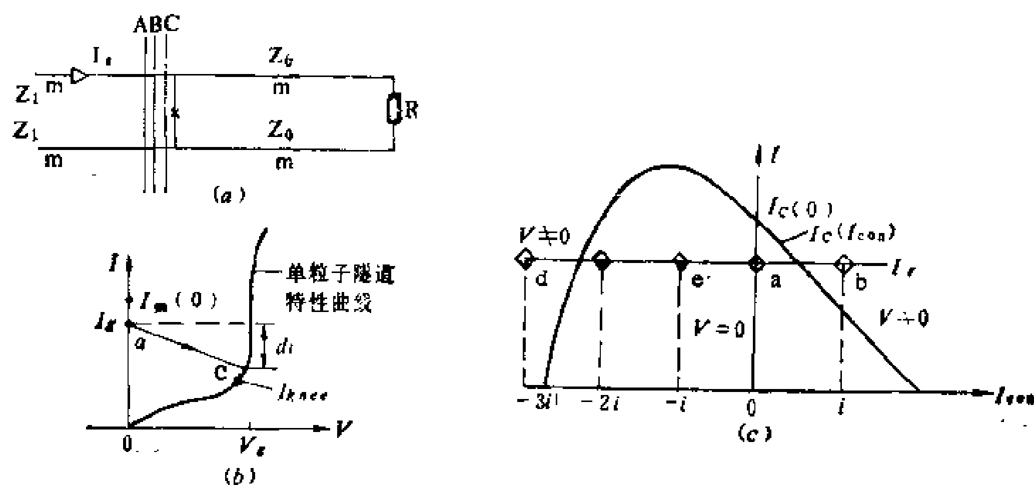
美国 IBM 公司从 1965 年起就开始从事约瑟夫森器件在计算机应用方面的研究工作，并一直处于领先地位[132]。美国的贝尔实验室和国家标准局（NBS）也在超导计算机研究方面投入了一定力量。最近几年，日本的几个大公司以及十余个大学里积极开展超导计算机的研究工作。超导计算机具有速度快、功耗小、体积小等优点，它可能在天气的模拟与预报、航天技

术、军事应用等方面发挥重要作用。当然，超导计算机的制作技术要比目前的计算机技术复杂得多，真正研制成功和投入使用还需要走一段相当艰难的路程。在各种新技术相互激烈竞争的情况下，超导计算机能否在性能、可靠性、价格等方面都取得优势，恐怕还是难以预测的。到目前为止，超导计算机的研究成果已经对超导电子学的发展起到重要的促进作用，在制结工艺、器件物理研究方面所起的带动作用尤为明显。如果超导计算机果然能在竞争中获胜，那么超导电子学领域必将出现一种崭新的局面。

在本节中我们仅概括介绍三种开关电路的基本工作原理。关于超导计算机在器件逻辑、记忆、存储、封装等方面所取得的进展，请有兴趣的读者参阅有关文献[132,133]。

二、单结开关电路

一个具有回滞 I-V 特性的约瑟夫森隧道结加上并联回路及控制回路，就可以构成一个平叠式（JTL）逻辑电路[134]，如图 13-76 所示。该电路由 1965 年至 1974 年一直占主宰地位。



（a）逻辑门电路；（b）I_t-V_g 曲线；（c）$I_C(I_{con})$-I_{con} 曲线及工作点

图 13-76 平叠式逻辑电路的工作原理

尽管目前它已被更先进的电路所取代，但是它对于理解约瑟夫森开关器件的工作原理是很有好处的，而且该开关电路在某些情况下仍具有实用意义。

为把图 13-72 所示的约瑟夫森隧道结由"0"状态变为"1"状态从而实现一次开关动作，可以有两种控制方式。一种是电流控制方式：让偏置电流 I_g 略小于 I_C，结电压为零，加一控制信号 ΔI，使得 $(I_g+\Delta I)>I_C$，于是隧道结由"0"态变为"1"态。另一种是磁场控制方式：让偏置电流 I_g 略小于 $I_C(0)$，当结附近的控制线通过一电流信号 ΔI 时，在结区产生一个磁场，使得结的 $I_C(H)<I_g$，从而使结由"0"态变为"1"态。

图 13-76 (*a*)为基本逻辑门电路示意图。I_g 为隧道结的偏置电流，又称作门电流。I_{con} 为外加的控制电流，该控制电流以不同方式通过 A、B、C 三条控制电路，决定着隧道结的工作点。A、B、C 三条控制电路处于完全等价的地位。R 为负载电阻，R 经过特性阻抗为 Z_0 的传输线与结相并联。

该开关电路具有"或"、"与"、"非"三种主要逻辑功能。当 A、B、C 三条控制电路都不加控制电流时，结的工作点为 a（见图 13-76 *c*），结电压为零，对应于"0"态。当 A、B、C 三条控制电路中的任何一条加上与 I_g 同向的控制电流 i 时，则结的工作点由 a 变到 b，结电压为

$V_g(V_g \sim 2\Delta/e)$，对应于"1"态。由于此时结电阻较大，在负载电阻 R 中只流过电流 δi（参见图 13-76 b），它可用来作为下一级逻辑门的输入信号，即向下一级逻辑门输出"1"逻辑信息。欲想从"1"态变回"0"态，必须把控制电流 I_{con} 由 i 降为 0，然后才能进行新的逻辑动作。可见这是一种锁定式逻辑电路。

当 A、B、C 三条控制电路同时施加与 I_g 反向的控制电流 $-i$ 时，即有 $I_{con}=-3i$，则工作点由 a 变到 d，结处于电压态。这表明 A、B、C 同时输入逻辑"1"信号，则该门电路由"0"变到"1"，并输出"1"逻辑信息。这便是"与"逻辑功能。

在实现"非"功能时，需要另外加时序信号。当无输入信号时，即"0"输入时，因时序信号的作用，使工作点由 a 变到 b，于是给出"1"逻辑信息。当 A、B、C 中有任一端输入信号时，即施加了 $-i$ 电流，使得工作点由 a 变到 e，时序信号又使其工作点由 e 回到 a，这对应于"1"输入得到"0"输出，从而实现了"非"功能。

利用这种单结开关电路可以做成具有全部逻辑功能的逻辑电路，属于磁场控制开关方式。该电路的开关时间决定于结电容与传输线特性阻抗的乘积。由于结区的磁通截面较小，因而对控制电流的响应灵敏度较低。为提高灵敏度，则需要增大结区面积，这随之导致结电容增大，从而使开关时间变长。因此，这种单结开关电路的开关速度往往大于 100 ps，而且功耗为数十微瓦，故被多结开关电路和电流注入开关电路所取代。若把隧道结由矩形改为菱形或正弦形（称之为"变形结"），则所构成的平叠式逻辑电路的性能会有所改善。

三、SQUID 开关器件及电路

一个 dc SQUID 器件亦可处于两种状态：零压态及电压态。而且，它对磁场非常敏感，由很小的控制电流所产生的磁场即可促使它由"0"态快速变到"1"态。因此，SQUID 器件可以作为性能优良的开关器件。它的灵敏度高、功耗小、开关速度快，可构成多种形式、多种功能的器件，目前它已成为重要的约瑟夫森逻辑元件和记忆元件。

图 13-77 表示双结、三结、…器件等效电路的普遍形式。I_g 为门电流，其注入点可以选择 A、B、C、D… 中的任一点。注入点不同，其阈值特性亦不同，因而具有不同的功能。电感 L_1、L_2 代表 SQUID 环的超导线，I_{con} 为控制电流，它与 SQUID 环路相耦合。I_{01}、I_{02}、… 为通过每个结的零场临界电流。

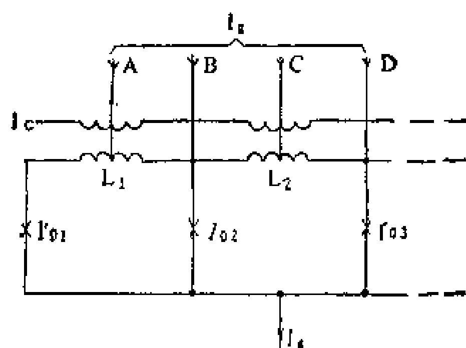


图 13-77　多结器件的一般等效电路

双结 SQUID 器件的典型形式及其阈值特性如图 13-78 所示。阈值特性曲线呈钟形，彼此重迭。其峰值间距离 ΔI_{con} 可通过线路参量来改变。ΔI_{con} 决定于 Φ_0/l_m，l_m 是与 I_{con} 相耦合的环电感。这种对称双结 SQUID 器件可以作为计算机的记忆元件。

三结 SQUID 器件的典型形式及其阈值特性如图 13-79 所示。通过三个约瑟夫森结的电流的比值为 1:2:1。适当选择 LI_0 值，可使主包络线的距离加大，以适用于逻辑电路。三个结组成了两个相邻的环路。两个主包络线下部的小包络线代表第 1、2 个结所构成的环路磁通比第 2、3 个结所构成环路的磁通相差一个磁通量子。

下面用一个具体的电路实例来说明用这种三结 SQUID 器件所构成的逻辑电路。选择

$LI_0 \approx \Phi_0/4$。图 13-80 *a* 为双输入“或”门电路。当无信号输入时，三结 SQUID 器件处于零压态(即“0”态)，因此负载 R 无输出。当 A 或 B 有输入信号时，该器件立即由零压态(“0”)变到电压态(“1”)，同时门电流转移到负载 R 中，实现了“或”功能。

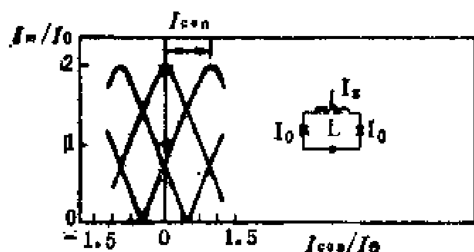


图 13-78　双结 SQUID 器件的阈值特性

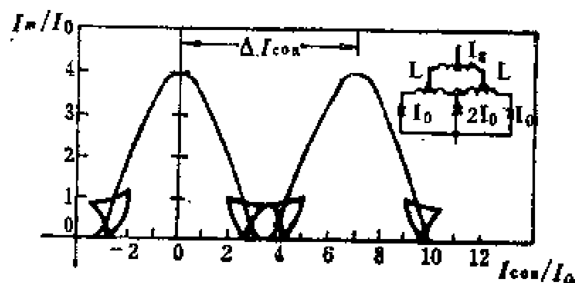
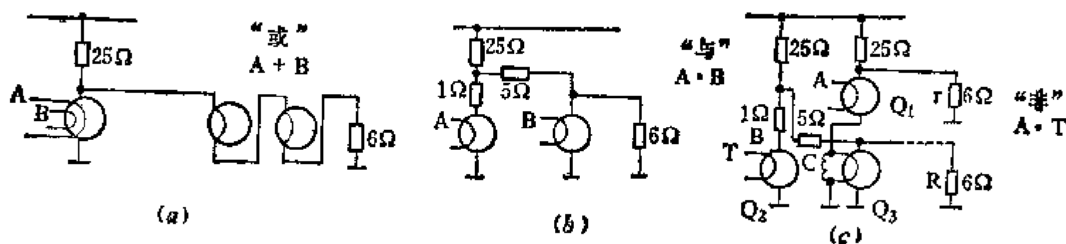


图 13-79　三结 SQUID 器件的典型形式及其阈值特性

图 13-80 *b* 为“与”电路。它由两个“或”电路并联而成。A、B 均无输入信号时，两个 SQUID 器件 (Q_1 和 Q_2) 都处于零压态。此时由于 Q_1 支路电阻小，故电流主要由 Q_1 内流过。由 A 输入信号，则 Q_1 变为电压态，门电流转移到 Q_2 中去。由于 Q_2 仍处于零压态，故仍无输出。当 B 亦输入信号时，Q_2 亦变为电压态，于是门电流全部转移到负载 R 上去，从而得到“1”输出。如果 B 先得到输入信号，则因 Q_1 仍处于零压态，故门电流仍不会转移到负载电阻 R 上去。只有当 A 亦输入信号时，Q_1 变为电压态(此时 Q_2 已处于电压态)，于是门电流转移到负载电阻 R 上去，从而实现“与”功能。



(*a*) “或”电路；　(*b*) “与”电路；　(*c*) “非”电路

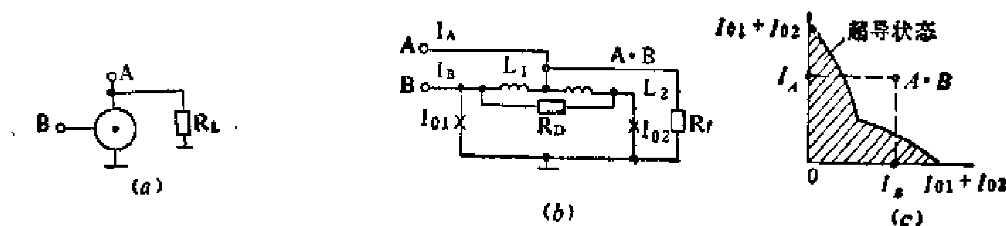
图 13-80　由 SQUID 器件构成的逻辑电路

图 13-80 *c* 为“非”电路。它由一个“或”电路和一个“与”电路组成。“或”电路之 A 端接输入信号。“与”电路的 B 端接定时脉冲信号。当无输入信号时，Q_1 为零压态，门电流 I_{g1} 流经 Q_1 并流经 Q_3 的 C 输入端。由于定时脉冲信号由 B 端输入 Q_2，使得 Q_2 和 Q_3 相继变为电压态，从而门电流流过负载电阻 R。此时输入为“0”而输出为“1”。对 A 端有输入信号时，Q 变为电压态，门电流 I_{g1} 流经虚负载 r 而不再流经 C。此时尽管定时脉冲信号可输入 B 端使 Q_2 变为电压态，但 Q_3 不会变成电压态，故负载电阻 R 上无门电流通过。此时输入为“1”而输出为“0”，于是实现“非”功能。

四、电流注入逻辑电路 (CIL)

电流注入逻辑电路是由三结 SQUID 器件及双结非对称注入门电路构成。它是一种速度最快的逻辑电路[135]。

这里着重介绍双结非对称注入器件。图13-81 *b* 中的 R_D 为阻尼电阻，两个注入电流 I_A 和 I_B 都是直接注入到电流注入门电路中去。适当选择临界电流和电感参量以满足方程



(*a*) 电路符号； (*b*) 电路图； (*c*) 阈值特性

图 13-81 双结非对称电流注入门电路

$$\begin{cases} L_1 I_{01} = L_2 I_{02} \\ (L_1 + L_2) I_{02} = \Phi_0 = \dfrac{h}{2e} \end{cases}$$

则电路注入门电路处于最佳工作条件。在这两个方程中，前者是确保只加 I_A 时要求 $I_A \geqslant I_{01} + I_{02}$ 才能由零压态变为电压态；后者则要求单独加 I_B 而使 SQUID 器件由零压态变到电压态时，I_B 也必须达到 $I_{01} + I_{02}$。

当 $I_{01} = 3I_{02}$ 时，其非线性阈值曲线如图 13-81 *c* 所示。由图可见，只要 $I_A = I_B = \frac{1}{3}(I_{01} + I_{02})$，即可使 SQUID 器件由零压态进入电压态。这种电流直接注入电路的优点是具有高的增益和宽的工作容限。

电流注入逻辑电路通常由三结 SQUID 器件(如图 13-79 所示)和双结非对称电流注入门电路构成。三结 SQUID 器件作为输入部分，能对前级输出电路提供隔离，并且能构成一定的逻辑功能。电流直接注入电路则提供较大的工作容限。这种电流注入逻辑电路有较大的过驱动，因而速度快。

在电流注入逻辑电路的基础上，又不断出现多种新型的逻辑电路，例如键式逻辑电路、直接耦合逻辑电路等。

参 考 文 献

[1] J. Clarke. IEEE Trans. Electron Devices, ED-27, (1980) 1896

[2] K.K. Likharev. Dynamics of Josephson Junctions and Circuits, New York, Gordon and Breach, 1986

[3] M. Nisedoff. Cryogenics, 28, (1988) 47

[4] J. C. Ritter, M. Nisenoff, G. Price, and S. A. Wolf. IEEE Trans. Mag-27(2), (1991) 2533

[5] S. Hasue, S. Kotani, A. Inoue and N. Fujimaki. IEEE Trans. Mag-27(2), (1991) 2602

[6] K.K. Likharev, O. A. Mukhanov and V.K. Semenov. in SQUID'85, Berlin, Germany, W. de Gruuyter, 1985, 1103

[7] K.K. Likharev and V.K. Semenov. IEEE Trans. Appl. Superconductivity, 1(1), (1991) 3

[8] D.K. Lathrop, B.H. Moeckly, S.E. Reddek and R.A. Buhrman. Appl. Phys. Lett., 58(10), (1991) 1095

[9] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart and F.K. leGouses. Phys. Rev. Lett., 61, (1088) 219

[10] R. Gross, P. Chaudhari, JM. Kawasaki, M.B. Ketchen and A. Gupta. Appl. Phys. Lett., 57(7), (1990) 727

[11] K. Char, M.S. Colclough, S.M. Gsarridson, N. Newman and G. Zaharchuch. Appl. Phys. Lett., **59**, (1991) 733
[12] K. Char, M. S. Colclough, L.P. Lee and G. Zaharchuk. Appl. Phys. Lett., **59**(**17**), (1991)2177
[13] R. Cross, P. Chaudhari, M. Kawasaki and A. Gupta. Phys. Rev. **B43**, (1990) 10375
[14] S.E. Russek, D.K. Lathrop, b.H. Moeckly, R.A. Burman, D.H. SHin and J. Silcox. Appl. Phys. Lett., **57**, (1990) 1155
[15] K.P Daly, W.D. Dozier, J.F. Burch, S.B. Coons, R. Hu, C.E. Platt and R.W. Simon.
[16] G.J. Cui, Y. Zbang, K Herrmann, Ch. Buchel, J. Schubert, W. Zander, A.I. Braginski and C. Heiden. Supercond. Sci. Technil. **4**, (1991) S130
[17] G.J. Cui K. Herrmann, Y. Zhang, C.L. Jia, Ch. Buchal, J. Sshubert, W. Zander, A.I. Braginski, and Ch. Heiden. in Nonlinear Superconductive Electronics and Josephson Devices, 109～117, Edited by G. Costabile et al., Plenum Press, New York (1991)
[18] C.L. Jia, B. Kabius, K. Urban, K Herrmann, G.J. Cui, J. Schubert, W. Zander, A.I. Braginski and C. Heiden. Physica C, **175** (1991) 545
[19] J. Luine, J. Bulmman, J. Burch, K. Daly, A. Lee, C. Pettietre-Hall, S. Schwarzbek and D. Miller. Appl. Phys. Lett., **61**(**9**), (1992) 1128
[20] K.K. Likcharev. Rev. Mod. Phys., **51**(1979) 101
[21] M.S. Dilorio, S. Yoshizumi, K-Y. Yang, J. Zhang and M. Maung. Appl. Phys. Lett., **58**(**22**), (1991) 2552
[22] G.G. Deucher and R.W. Simon. J. Appl. Phys., **69**(1991) 4137
[23] R. H. Ono, J.A. Beall, M.W. Cromar, T. E. Harvey, M.E. Johasson, C.D. Reinsema. and D.A. Rudman. Appl. Phys. Lett., **59**(9) (1991) 1126
[24] M.G. Forreste, J. Talvacchio, J.R. Garaler and M. Rooks. IEEE Trans., **Mag-27** (1991) 3098
[25] C.T. Roger, A. Inam, M.S. Hegde, B. Dutta, X.D. Wu and T. Vankatesan. Appl. Phys. Lett., **55** (1989) 2032
[26] T. Hashimoto, M. Sagoi, Y, Mizutani, J. Yoshida and K. Mizushima. Appl. Phys. Lett., **60**(**14**) (1992) 1756
[27] R.B. Laibowitz, R.H. Koch, A. Gupta, G. Koren, W.J. Gallagher, V. Fogilitti, B. Oh and J. M. Vissiano. Appl. Phys. Lett., **56**(**7**) (1990) 686
[28] R.P. Robertazzi, R.H. Koch, R.B. Laibowitz,and W.J. gallagher. Appl. Phys. Lett., **61**(**6**) (1992) 711
[29] G. Koren, E. Aharoni, E. Polturak and D. Cohen. Appl. Phys. Lett., **58**(**6**) (1991) 634
[30] J. Gao, W.A.M. Aanink, G.J. Gerritsma and H. Rogalla. Physica C, **171**, 126(1990)
[31] M.J. Zani, J.A. Luine, G.S. Lee, J.M. Murduck, R. Hu, M.J. Lewis, R.A. Davidheiser and L. R. Eaton. IEEE Trans. **Mag-27**, (1991) 2557
[32] D. Robbes, A.H. Mikilich, J.J. Kingston, Ph. Lerch, F.C. Wellstood and J. Clarke. Appl. Phys. Lett., **56**, (1990) 2240
[33] J.H. Claassen. J. Appl. Phys., **46**, (1975) 2268
[34] D. Brenner, S.J. Willianmson and L. Kaufman. Low Temperature Physics, **LT-14**, edited by B. M. Krusius and M. Vuorio. North Holland, Amsterdam, 1975, Vol. **4**, p.266
[35] R.A. Kamper. in Superconductor applications, SQUID and Machines, Chap. 5, ed. by B. Schwartz and S. Fonner, Plenum, New York, 1977
[36] R.A. Kamper, J.D. Siegwarth, R. Redebaugh and J. E. Zimmerman. Proc, IEEE **59**(1971) 1368
[37] A. Barone and G. Paterno. Physics and Applications of Josephson Effects, Chap. 13, p. 439, John Wiley & Sons, 1982
[38] R.A. Webb, R.P. Giffard and J.C. Wleatley. J. Low Temp. Phys., **13**(1973) 383
[39] S. Hasuo. IEEE Trans., **Mag-25**, (1989) 740
[40] R.B. Laibowitz, R.H. Koch, P. Chaudhari and R.J. Gambino. Phys. Rev. **B-35**, (1987) 8821
[41] R. H. Koch, C.P. Umbach, G.J. Clark, P. Chaudhari and R.B. Laibowitz. Appl. Phys. Lett., **51**(**3**), (1987) 200
[42] M.J. Ferrari, M. Johnson, F. C. Wellstood and J. Claike. Appl. Phys. Lett., **53**(**8**), (1988) 695

[43] G. Friedl, M. Vildic, B. Boas, D. UHl, F. Bomnel, M. Romheld, B. Hillaenbrand, B. Stritzker and G. Daalmens. Appl. Phys. Lett., **60(24)**, (1992)3048

[44] R.H. Koch, W. Eidelloth, B. Oh, R.P. Robertazzi, S.A. Andred and W.J. Gallagher. Appl.Phys. Lett., **60(4)**, (1992) 507

[45] R.H. Koch, J. Clarke, W.M. Gaubau, J,M, Martinis, C.M. Pegrum and D.J. Van Harlingen. J. Low Temp. Phys., **51**, (1983) 207

[46] V. Foglietti, W.J. Gallagher, M.B. Ketchen, A.W. Kleinsasser, R.H. Koch, S.J. Raider and R. L. Sandstorm. Appl. Phys. Lett., **49**, (1986) 1393

[47] L.D. Jackel and R.A. Buhrman. J. Low Temp. Phys. **19**, (1975) 201

[48] Y. Zhang, H. -M. Muck, K. Herrmann, J. Schubert,W. Zander, A.I. Braginski and C. Heiden. Appl. Phys. Lett., **60(5)**, (1992) 645

[49] K. Herrmann, Y. Zhang, H. -M. Muck, J. Schubert, W. Zander and A.I. Braginski. Supercond. Sci. Technol. **4**, (1991) 583

[50] Y. Zhang, H. -M. Muck, M. Bode, K. Herrmann, J. Schubert, W. Zander, A.I. Braginski and C. Heiden. Appl. Phys. Lett., **60(18)**, (1992) 2303

[51] F.C. Wellstood, J. Kingston and J. Clarke. Appl. Phys. Lett., **56(23)**, (1990) 2336

[52] A.H. Miklich, J. Kingston, F.C. Wellstood, J. Kingston and J. Clarke. Appl. Phys. Lett., **59(8)**, (1991) 988

[53] B. Oh, R.H. Koch, W..J. Gallagher, R.P. Robertazzi, S.A. Andred and W. Eidelloth. Appl. Phys. Lett., **59(1)**, (1992) 123

[54] L.P. Lee, K. Char, M.S. Colchlough and G. Zaharchuk. Appl. Phys. Lett., **59(23)**, (1991)3051

[55] S. Breiner, in SQUID Application to Geophysics, ed. by H. Weinstock and W.C. Overrton, Jr., (Soc. of Exploration Geophysicists, Tulsa, Oklahoma, 1981) p.3

[56] J. Clarke, T.D. Gamble and W.M. Goubou. in Future Trends in Superconducting Electronics, ed. by B.S. Deaver, Jr., et al. (1978) p.87

[57] W.S. Goree and M. Fuller. Rev. Geophysics and Space Physics, 14, (1976)591

[58] J.G. Carnes, D.W. Strangway and W.A. Gose. Earth and Planetray Science Lett. **26**(1975) **1**

[59] W. Podney and R. Sager. Science, **205** (1979) 1381

[60] T. Emura, I. Nakano, T. Hotta, Y. Tomota and H. Nagano. in Proceedings of Symposium on Superconductive Quantum Electronics, p.53 ed. by K. Hara et al. Tokyo, 1983

[61] D. Cohen, E.A. Edelsack and J.E. Zimmerman. Appl. Phys. Lett., **16**(1970) 278

[62] Editors: S.N. Erne, H.D. Hahlbohm and H. Lubbig, Walter de Gruyter, 1981 Biomagnetism.

[63] S.J. Williamson and L. Kuafman, J. of Magnetism and Magnetic Materials, **22**(1981) **129**

[64] 章立源.物理,15(1986),335

[65] H.E. Hoeinig, G.M. Daalmans, L. bar, F. Bommel, A. Paulus, D. Unl, H.J. Weisse, S. Schneider, H, Seifert, H. Reichenberger and K. Araban-Fuches. IEEE Trans., **Mag-27**, (1991) 2777

[66] Editor: C.D. Chaffee. Superconductor Week, Vol. 6, No. 32, Oct. 19, 1992, p. 1; Oct. 26, p.1

[67] B. Cabrera. in Future Trends in Superconductive Electronics, p.73, ed. by B.S. Deaver, Jr., et al. 1978

[68] J.E. Zimmerman, Cryogenics, **20**, (1980) 3

[69] H. Weinstock. IEEE Trans., **Mag-27**, (1991) 3211

[70] G.B. Donaldson. in Chap. 7, in Superconducting Electronics, ed. by H. Weinstock and M. Nise noff, Springer, Berlin (1989)

[71] J.G. Bellingham, M.L.A. MacVicar and M. Nisenoff. IEEE Trans., **Mag-23**, (1987) 447

[72] M. Misra, S. Lordi and M.L.A. MacVicar. IEEE Trans., **Mag-27**, (1991) 3245

[73] N.F. Pederson. in SQUID'80 Superconducting Quantum Interference Devices and Their Applications, p.739, ed. by H.D Hahlbohm and H. Lubbig, Walter de Gruyter, Berlin, 1981

[74] H. Kanter and F. L. Vernon. J. Appl. Phys., **43**, (1972) 3174

[75] H. Tolner, C.D. Asdriese and H.H.A. Schaeffern Infrared Phys., **16**, (1976) 213

[76] Y.Y. David et al., IEEE Trans. **Mag-15**, (1979) 450

[77] F.L. Verno et al., IEEE **MTT-25** (1977) 286

[78] P.L. Richards, T.M. Shen, R.E. Harris, and F.L. Lloyd, Appl. Phys. Lett., 36(1980), 480

[79] H.J. Hartfuss and K. H. Gundlach. in SQUID'80 Superconducting Quatum Interference Devices and Applications, 351, ed by H.D. Hahlbohm and H. Lubbig, Walter de Gruyter, Berlin, 1981
[80] J.H. Claassen, Y. Taur and P.L. Richards. Appl. Phys, Lett., **25**, (1974) 759
[81] J.H. Claassen and P.L. Richards. J. Appl. Phys., **49**, (1978) 4130
[82] Y. Taur and A.R. Kerr. Appl. Phys, Lett., **32**, (1978) 775
[83] J. Edruch, J.D. Cupp and D.G. McDonald. Phys. Rev. Lett. (?) 9b (1974) 195
[84] T.P. Planey and N.R. Cross. NPL Report SI, No. 89/0382 (1978)
[85] J. R. Tucker. IEEE Trans. Quantum Electron **QE-15**, (1979) 1234 and Appl. Phys, Lett., **36**, (1980) 477
[86] W.R. McGrath. P.L. Richards, A.D. Smith, H.D. Van Kempen, R.A. Batchelor, D.E. Prober and P. Santhanam. Appl. Phys, Lett., **39**, (1981) 655
[87] J.R. Tucker and M.J. Feldman. Rev. of Mod. Phys., **57**. (1985) 1055
[88] G. J. Cui, D. W. Face, E.K. Track, D.E. Prober, A.V. Raisanan, D.G. Grete and P.L. Richards. IEEE Trans. **Mag-23**, (1987) 688
[89] C.A. Mears, Q. Hu, P.L. Richards, A.H. Worsham, D.E. Prober and A.V. Raisanen. IEEE Trans. **Mag-27**, (1991) 3363
[90] D.W. Face, D.E. Prober, W.R.McGrath and R.L. Richards Appl. Phys, Lett., **48**, (1986) 1098
[91] L. Olsson, S. Rudner, E. Kollberg and C.O. Lindstrom. Int. J. Infrared and Millimeter Waves, **4**, (1983) 847
[92] D. Winkler, N.G. Ugras, A.H. Worsham, D.E. Prober, M.R. Ericson and P.F. Goldsmith. IEEE Trans., **Mag-27**, (1991) 2634
[93] A.V. Raisanan, D.G. Grate, and P.L. Richards and F.L. Lloyd. Int. J. Infrared and Millimeter Waves, **7**, (1986) 1835
[94] P.L. Richards. IEEE Trans., **Mag-23**, (1987) 1247
[95] S.K. Pan, M.J. Feldman, A.R. Kerr and P. Timbil. Appl. Phys, Lett., **43**, (1983) 786
[96] W.R. McGrath, J.A. Stern, H.H.S. Javadi, S.R. Cypher, B.B. Hunt and H.G. LeDuc, IEEE Trans., **Mag-27**, (1991) 2650
[97] E.C. Sutton. IEEE Microwave Theory and Tech. **MTT-31**, (1983) 589
[98] M.J. Wensler, D.P. Woody, R.E. Miller and T.G. Phillips. Int. J. Infrared and Millimeter Waves, **6**, (1985) 697
[99] J. Inatani, T. Kasuga, A. Sakamoto, H. Iwashita, S. Kodaira. IEEE Trans., **Mag-23**, (1987) 1263
[100] R.Y. Chiao and P.T. Parrish. J. Appl. Phys., **47**, (1976) 347
[101] Y. Taur and P.L. Richards. J. Appl. Phys., **48**, (1977) 1321
[102] S. Walhlsten, R. Runder and T. Claeson. J. Appl. Phys., **49**, (1978) 1321
[103] F. Goodall, F. Bale, S.S. Runder, T. Claeson and T.F. Finnegan. IEEE Trans., **Mag-15**, (1979) 458
[104] J. Mygind, N.F. Pedersen, O.H. Soerensen, B. Dueholm and M.T. Levinsen. Appl. Phys, Lett., **35**, (1979) 458
J. Mygind, N. F. Pedersen, O. H. Soerensen and B. Dueholm Appl. Phys, Lett., **32**, (1978) 70
[105] J.C. Ritter, M. Nisenoff, G. Price and S.A. Wolf. IEEE Trans., **Mag-27**, (1991) 2533
[106] M. Nisenoff, J.C. Ritter, G. Price and S A. Wolf. IEEE Trans., **Mag-29**, (1993)
[107] P. Chaudhari, et al, Phys, Rev. Lett., **58**,(1987) 2684
[108] R.W. Simon, et al , Appl. Phys, Lett.,**53**, (1988) 2677
[109] R.L. Sandstrom, et al., Appl. Phys, Lett., **53**,(1988) 1874
[110] R.W. Simon. Processing of Films for High Tc Superconducting Electronics, **SPIE 1187**(1989)2
[111] A. Inam, X.D. Wu, L. Mazar, M.S. Hegdo, C.T. Rogers, T. Vankatesan, R.W. Simon, K. Daly, H. Padamsee, J. Kirchgessner, D. Moffat, D Rubin, Q.S. Shu, D. Kalokitis, A. Fathy, V. Pandrick, B. Rrcwn, B. Brycki, E. Belohoubek, L. Drabeck, G. Gruner, R. Hammond, F. Gamble, B.M. Lairson, and J.C. Bravman. Appl. Phys. Lett., **56**(**12**), (1990) 1178
[112] M. Nisenoff, D.U. Gubser, S.A. Wolf, J.C. Ritter and G. Price. SPIE vol. **1394**, High-Tempe-

rature Superconducting Transistors and Other Devices, (1990) 104
[113] J. Clarke, G.I. Hoffer, P.L. Richards and N.-H. Yeh. J. App.Phys., **48(12)**, (1978)4865
[114] P.L. Richards, J. Clarke, R. Leoni, Ph. Lerch, S. Verghese, M.R. Beaseley, T.H. Geballe, R.H. Hammond, P. Rosenthal and S. R. Spielman. Appl. Phys. Lett., **54(3)**, (1989) 283
[115] G.J. Cui, C.P. Beetz, B.A. Lincoln and P.S. Kirlin. MRS Proceedings **275**, Layered Superconductors: Fabrication, Propreties and Applications, (1992) 137
[116] Q. Li, D. B. Fenner, M.E. Johansson, D.G. Hamblen, W.D. Hamblen, L.Lynds, K. Karrai, S. Liu, F. Dunmore, H.D. Drew, H. Zhang and P. Xu. MRS Proceedings **257**, Layered Superconductors: Fabrication, Properties and Applications, (1992) 747
[117] J. Brasunas, V. Kunde, H. Moseley, and B. Lakew. SPIE vol. **1292**, Superconductivity Applications for Infrared and Microwave Devices, (1990) 155
[118] B.R. Johnson, T. Ohnstein, C.J. Han, R. Higashi, P.W. Kruse, R.A. Wood, H. Marsh and S. B. Dunham. IEEE Trans., on Applied Superconducitvity (1993)
[119] W. H. Parker, D.N. Langenberg, A. Denenstein and B.N. Taylor. *Phys. Rev.*, 177(1969) 639
[120] J. Clarke, *Am. J. Phys.*, 38(1970) 119
[121] T.F. Finnegan, A. Denenstein and D.N. Langenberg. *Phys. Rev. B*, 4(1971) 1487
[122] M. Koyanagi, T. Endo, and A. Nakamura. in Future Trens in Superconductive Electronics, 187, ed. by B.S. Deaver, Jr. etaal. 1978
[123] T. Endo, M. Koyanagi and A. Nakamura. IEEE Trans. Instrum. Meas *IM*-32(1983) 267
[124] D.N. Langenberg, D. J. Scalapino, B.N. Taylor and R.E. Eck. *Phys. Lett.*, 20(1966) 563
[125] R.L. Kautz and G. Costabile. IEEE Trans. Mag. *MAG*-17(1981) 780
[126] I.K. Harvey et al., Rev. Sci. Instrum., 43(1972) 1626
[127] K. V. K'itzing, G. Dorda, and M. Pepper. *Phys. Rev. Lett.*, 45 (1980) 494
[128] F. Shiota, K. Hara and T. Hirata. in Proceedings of Symposium on Superconductive Quantum Electronics, p. 62, ed. by K. Hara et al. Tokyo, 1983
[129] S. R. Stein and J. P. Turneaure. in Future Trends in Super-conductive Electronics, p. 192, ed. by B. S. Deaver, Jr. et al 1978
[130] T. G. Blaney et al., J. Phys. D: Appl. Phys. *7*(1974) 1882
[131] R.E. Harris and C.A. Hamilton. in Future Trends in Super-conductive Electronics, p. 448, ed. by B. S. Deaver, Jr.et al., 1978
[132] W. Anacker. IBM J. Res. Develop., 24(1980)107
[133] T.Van Duzer. SQUID' 80 Superconducting Quantum Interference Devices and their Applications, p. 651, ed. by H.D. Hahlbohm and H. Lubbig, Walter de Gruyter, Berlin, 1981
[134] D. J. Herrell. IEEE Trans. Mag. MAG-10(1974) 864
[135] T. R. Gheewala. IBM J. Res. Develop., 24(1980) 130

参　考　书

1.D. Shöenberg. Superconductivity (Cambridge at the University Press 1952)

2.E. A. Lynton. Superconductivity (New York. Wiley, 1962)

3.G. Rickayzen. Theory of Superconductivity, (Interscience publishers, a division of John Wiley & Sons, New York, London Sydney, 1965)

4.Vernon L. Newhouse. Applied Superconductivity, (John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, 1964)

5.A. C. Rose-Innes and E. H. Rhoderick. Introduction to Superconductivity, (Pergemon Press, Oxford. New York. Toronto. Sydney. Paris. Frankfurt, 1978)

6.管惟炎,李宏成,蔡建华,吴杭生、超导电性,科学出版社,1981

7.D. Saint-James, E. J. Thomas and G. Sarma. Type II Superconductivity, Pergamon Press, 1969